[illegible] No. 13 u. 14.

JOURNAL

VON

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. [illegible], TH. CURTIUS, K. ELBS,
O. [illegible], F. FOERSTER, B. RASSOW

UNTER SCHRIFTLEITUNG

VON

A. DARAPSKY.

NEUE FOLGE, BAND 96.

[illegible]

LEIPZIG, [illegible]

[illegible]

[illegible]

Inhalt.

Seite

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Hartwig Franzen und Moritz Schmidt: Über die Zersetzung der drei Äthenyphenylhydrazine durch Salzsäure 1

Daniel Lagerlöf: Thermochemische Studien 26

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

R. Frh. von Walther und Albert B. Weinhagen: CXVII. Zur Kenntnis der Betaine und der Halogenalkylate 50

H. Rupe und A. Blechschmidt: Über α- und β-Cinensäure 59

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Adresse der Redaktion:
Prof. Dr. A. Darapsky, Cöln a. Rh., Karolingerring 36.

Einlauf.

J. Brodt: Über Camphoxoxo-aldehydsäure (tert.-sek.) (Halbaldehyd der Camphorsäure), 2. Abhandlung. Über intramolekulare Umlagerung von primären Aminen und Aminosäuren der Camphoxoxoreihe. Berichtigung. (Eingegangen 25. September 1917.)

J. V. Dubsky und M. Sprinkmann: I. Die Selbstbildung der Nitroso-, Nitro- und Phenyl-iminodiazoisäure. II. Die Affinitätsbetätigung der Kupferreihe der Iminosäuren. (Eingegangen 26. September 1917.)

Daniel Lagerlöf: Thermochemische Studien. (Eingegangen 27. September 1917.)

F. Henrich: Über radioaktive Mineralien in Bayern. 2. Mitteilung. I. Über den Flußspat von Wölkendorf. II. Über den Kupferkrauch (Chalkalith, Torbernit) vom Steinbruch Fuchsbau bei Leupoldsdorf im Fichtelgebirge. (Eingegangen 12. Oktober 1917.)

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Über die Zersetzung der drei Äthoxyphenylhydrazine durch Salzsäure;

von

Hartwig Franzen und **Moritz Schmidt.**

In einigen früheren Mitteilungen konnten Hartwig Franzen und Berthold von Fürst[1]) zeigen, daß Aminophenylhydrazine die Neigung besitzen, an der Stelle der N—N-Bindung sehr leicht gespalten zu werden, und daß diese Eigentümlichkeit auf den Einfluß der Aminogruppe zurückzuführen ist. Es war nun vorauszusehen, daß die Phenolhydrazine bzw. die Phenolätherhydrazine ein ähnliches Verhalten zeigen würden. Bei Durchsicht der Literatur zeigte sich, daß Phenol- und Phenolätherhydrazine, abgesehen von den Hydrazophenoläthern, verhältnismäßig spärlich untersucht worden waren; es fanden sich jedoch an manchen Stellen Hinweise auf ihre große Zersetzlichkeit. Am eingehendsten war noch das p-Äthoxyphenylhydrazin bearbeitet worden; da aus diesem Grunde zu schließen war, daß der Körper zu den beständigeren Phenolätherhydrazinen gehört, wurden die Äthoxyphenylhydrazine zunächst in den Bereich der Untersuchung gezogen.

Das p-Äthoxyphenylhydrazin wurde zuerst von Friedrich Stolz[2]) durch Reduktion einer Lösung von p-Äthoxydiazobenzolchlorid mit Zinnchlorür und Salzsäure erhalten. Die aus dem Chlorhydrat gewonnene freie Base färbt sich an der

[1]) Ber. 46, 3965 (1914); Ann. Chem. 412, 14, 35 (1916).
[2]) Ber. 25, 1663 (1892).

Luft bald dunkel und zerfließt allmählich; besser hält sich das aus Alkohol umkrystallisierte Chlorhydrat. Eingehender hat sich zu gleicher Zeit J. Altschul[1]) mit diesem Körper befaßt. Er arbeitete nach der Methode von E. Fischer. Das zunächst erhaltene p-äthoxyphenylhydrazinsulfosaure Natrium ließ sich durch wäßrige Salzsäure nicht verseifen. Bei der Einwirkung konzentrierter Salzsäure trat intensive Rotfärbung ein, und unter Bildung eigentümlich riechender Produkte erfolgte vollständige Zersetzung. Verdünnte Salzsäure setzt die Sulfosäure in Freiheit, die in gelben Nadeln krystallisiert, sich aber bald, wahrscheinlich unter Abspaltung von 1 Mol. Schwefelsäure, in einen farblosen Körper verwandelt, in dem nach Altschul p-Diäthoxysulfophenylhydrazid vorliegt. Mit gutem Erfolg konnte jedoch die Sulfosäure durch alkoholische Salzsäure zum p-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat verseift werden. Das Salz bildet, aus Wasser oder salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisiert, farblose Nadeln; in feuchtem Zustande zersetzt es sich leicht zu dunkel gefärbten Massen, trocken ist es jedoch beständig. Eine Analyse des Körpers ist nicht angegeben. Die freie Base ist außerordentlich unbeständig; sie zersetzt sich oft schon innerhalb Tagesfrist zu einem rotbraunen Harz. Auch bei diesem Körper fehlen analytische Daten. Gegen Mineralsäuren und auch gegen organische Säuren ist das Hydrazin außerordentlich unbeständig; beim Zusammenschmelzen mit Salicylsäure auf dem Wasserbade tritt unter Gasentwicklung heftige Reaktion ein; aus dem Reaktionsprodukt konnte salicylsaures Ammon isoliert werden.

Beim Umkrystallisieren des Chlorhydrats aus salzsäurehaltigem Alkohol wurde eine tiefrote Mutterlauge erhalten, aus welcher p-Azophenetol isoliert werden konnte. Altschul ist aus diesem Grunde der Meinung, daß p-Äthoxyphenylhydrazin unter der Einwirkung von Säuren einen Zerfall in p-Azophenetol und Ammoniak nach folgender Gleichung erleidet:

$$\begin{matrix} C_2H_5—O—C_6H_4—N\,H—NH_2 \\ C_2H_5—O—C_6H_4—N\,H—NH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} C_2H_5—O—C_6H_4—N \\ \| \\ C_2H_5—O—C_6H_4—N \end{matrix} + 2NH_3.$$

[1]) Ber. 25, 1845 (1892).

Aus den Beobachtungen von Altschul geht schon hervor, daß das p-Äthoxyphenylhydrazin ein gegen Säuren außerordentlich empfindlicher Stoff ist.

Für die vorliegende Untersuchung wurde das p-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat nach der Vorschrift von Altschul dargestellt. Die Ausbeuten sind recht befriedigende, das Salz ist aber nicht rein, sondern enthält noch beträchtliche Mengen Kochsalz. Die Reinigung kann in der im experimentellen Teil geschilderten Weise erfolgen. Zur Kennzeichnung des Körpers wurden noch einige Derivate, die Benzylidenverbindung, das Brenztraubensäurehydrazon und die Dibenzoylverbindung, die weiter nichts besonderes bieten, dargestellt.

Die o-Verbindung, welche bisher noch nicht beschrieben worden ist, konnte nach derselben Methode erhalten werden. Das Chlorhydrat ist eine farblose Krystallmasse, die sich in reinem, trockenem Zustande unverändert aufbewahren läßt, feucht sich jedoch innerhalb einer Woche zu einer rotbraunen, harzigen Masse zersetzt. Auch von diesem Körper wurden verschiedene Derivate gewonnen.

Die ebenfalls noch nicht beschriebene m-Verbindung ließ sich nicht nach der Methode von E. Fischer darstellen, da das diazosulfosaure Salz sich in wäßriger Lösung schon bei recht niedriger Temperatur unter Stickstoffentwicklung und Abscheidung dunkler, harziger Massen zersetzt. Nach der Methode von V. Meyer und Lecco wurde das m-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat jedoch in verhältnismäßig guter Ausbeute erhalten. Diese letztere Verbindung konnte bisher noch nicht so eingehend untersucht werden wie die beiden anderen, da die Gewinnung des m-Phenetidins eine recht langwierige ist. Die Methoden zur Bereitung dieses Körpers sind in der Literatur nur unvollständig beschrieben, weshalb wir die von uns benutzte Gewinnungsweise im experimentellen Teil ausführlich mitteilen.

Interessant ist nun das Verhalten der drei Äthoxyphenylhydrazine gegen Salzsäure.

Wird das p-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat mit 2 n-Salzsäure zum Sieden erhitzt, dann färbt sich die Flüssigkeit unter heftiger Gasentwicklung tief rot. Beim Destillieren der Reaktionsmasse mit Wasserdampf geht ein farbloses Öl über, welches

sich durch fraktionierte Destillation nicht zerlegen ließ. Jedenfalls besteht das Öl, wie die Analysen zeigen, aus einem nichtbasischen, stickstoffhaltigen und einem stickstofffreien Körper. Das Gemisch riecht ausgesprochen nach Phenetol und, da dieser Stoff bei der Zersetzung des o-Äthoxyphenylhydrazins sicher nachgewiesen werden konnte, dürfte er auch hier vorhanden sein. Aus dem Destillationsrückstand wurde eine dunkle, harzige Masse gewonnen, aus welcher sich aber nichts Krystallisierbares herausarbeiten ließ. Jedenfalls dürfte in dieser harzigen Masse neben anderen Körpern das schon von Altschul bei der Zersetzung des p-Äthoxyphenylhydrazins aufgefundene p-Azophenetol vorhanden sein. Weiter konnten in dem Destillationsrückstand noch erhebliche Mengen p-Phenetidin und Ammoniak nachgewiesen werden. Die bei der Zersetzung auftretenden Gase bestehen aus Stickstoff und Chloräthyl. Bei der Zersetzung des p-Äthoxyphenylhydrazins durch kochende Salzsäure treten neben anderen, bisher unbekannten Körpern p-Phenetidin, Phenetol, p-Azophenetol, Ammoniak, Stickstoff und Chloräthyl auf.

Ganz gleiche Verhältnisse zeigten sich bei der Zersetzung des o-Äthoxyphenylhydrazins durch kochende Salzsäure; auch hier trat beim Kochen des Chlorhydrats mit 2 n-Salzsäure unter heftiger Gasentwicklung und Dunkelfärbung Zersetzung ein. Als Zersetzungsprodukte wurden Phenetol, o-Phenetidin, Stickstoff, Ammoniak und Chloräthyl aufgefunden.

Wie läßt sich nun das Auftreten dieser verschiedenen Reaktionsprodukte erklären?

In den weiter oben erwähnten Arbeiten von Hartwig Franzen und Berthold von Fürst wurde nachgewiesen, daß Abkömmlinge der Aminophenylhydrazine sehr leicht an der N—N-Bindung unter Bildung verschiedenartiger Reaktionsprodukte gespalten werden. Ihre Entstehung ließ sich am besten durch die Annahme erklären, daß primär eine Spaltung des Hydrazins in Amin und Chloramin eintritt. Mit der gleichen Annahme läßt sich auch die Bildung der verschiedenen Körper bei der Zersetzung der Äthoxyphenylhydrazine durch Salzsäure in Übereinstimmung bringen.

1 Mol. Äthoxyphenylhydrazin zerfällt also unter der Einwirkung von Salzsäure zunächst in 1 Mol. Phenetidin und 1 Mol. Chloramin oder in 1 Mol. p-Äthoxyphenylchloramin und 1 Mol. Ammoniak:

$$C_2H_5—O—C_6H_4—NH—NH_2 + HCl = C_2H_5—O—C_6H_4—NH_2 + NH_2—Cl$$

$$C_2H_5—O—C_6H_4—NH—NH_2 + HCl = C_2H_5—O—C_6H_4—NH—Cl + NH_3.$$

Beide Vorgänge verlaufen wahrscheinlich nebeneinander. Daß bei der Einwirkung von Salzsäure auf Äthoxyphenylhydrazin tatsächlich stark oxydierende Körper, was ja die Chloramine sind, entstehen, geht aus folgendem Versuch hervor. Wird etwas p-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat in Wasser gelöst, angesäuerte Jodkaliumlösung hinzugefügt und erwärmt, so färbt sich die Lösung braun, und auf Zusatz von Stärkelösung tritt tiefe Dunkelfärbung ein, die durch Zusatz von Thiosulfatlösung zum Verschwinden gebracht werden kann. Das Auftreten von Chloraminen bei der Einwirkung von Salzsäure auf aromatische Hydrazine dürfte durch diesen Versuch sichergestellt sein.

Das Chloramin reagiert nun mit noch vorhandenem Äthoxyphenylhydrazin unter Bildung von Äthoxyphenyldiimid und Ammoniak,

$$C_2H_5—O—C_6H_4—NH—NH_2 + NH_2Cl = C_2H_5—O—C_6H_4—N=NH + NH_3 + HCl,$$

und das erstere zerfällt weiter in Stickstoff und Phenetol:

$$C_2H_5—O—C_6H_4—N=NH = C_2H_5—O—C_6H_5 + N_2.$$

Ferner reagieren 2 Mol. Äthoxyphenylchloramin miteinander unter Bildung von Azophenetol und Chlorwasserstoff:

$$2\,C_2H_5—O—C_6H_4—NHCl = C_2H_5—O—C_6H_4—N=N—C_6H_4—O—C_2H_5 + 2\,HCl.$$

Der ganze Vorgang kompliziert sich nun noch dadurch, daß die Phenetidine und wohl auch die Äthoxyphenylhydrazine durch kochende Salzsäure in recht erheblichem Maße unter Abspaltung von Chloräthyl zu Phenolen verseift werden.

Um womöglich noch etwas weiter in den Reaktionsmechanismus einzudringen und auch noch aus anderen, weiter unten

zu erörternden Gründen wurden ferner die beim Kochen mit Salzsäure auftretenden Mengen Stickstoff und Ammoniak in der im experimentellen Teil geschilderten Weise quantitativ bestimmt. Es stellte sich heraus, daß in den meisten Fällen $^1/_3$ des Stickstoffs als Ammoniak und $^1/_3$ als elementarer Stickstoff abgespalten wird; mehrfach wurde jedoch nur $^1/_6$ des Stickstoffs in Form dieser beiden Körper aufgefunden. Schlüsse haben sich aus diesen Zahlen bisher noch nicht ziehen lassen.

Die vorliegenden Versuche zeigen, daß die N—N-Bindung in aromatischen Hydrazinen, ebenso wie durch die Aminogruppe, auch durch die Äthoxygruppe erheblich gelockert wird. Der Einfluß von Amino in dieser Richtung ist jedoch erheblich größer als der von Äthoxyl, da eine Zersetzung der Aminophenylhydrazine schon durch kalte Salzsäure herbeigeführt wird.

Bei der präparativen Bearbeitung der drei Äthoxyphenylhydrazine wurde die Beobachtung gemacht, daß sie sich mit erheblich verschiedener Geschwindigkeit zersetzen, und es erschien besonders reizvoll, ihre Zersetzungsgeschwindigkeit quantitativ zu bestimmen, um zu sehen, welchen Einfluß die Stellung der Äthoxygruppe auf die Festigkeit der N—N-Bindung ausübt.

Es wurde zunächst daran gedacht, durch Messung die Geschwindigkeit der Stickstoffentwickung oder Ammoniakbildung bei der Einwirkung von Salzsäure auf die Äthoxyphenylhydrazine zu bestimmen. Aber die weiter oben erwähnten Versuche zeigten, daß dies nicht angängig ist, da die Zersetzung bei den verschiedenen Hydrazinen unter Bildung verschiedener Mengen Stickstoff und Ammoniak verläuft.

Um zu einer einwandfreien Messungsmethode zu gelangen, war es notwendig, die Zersetzung in einheitliche Bahnen zu leiten und die Bildung verschiedenartiger Körper auszuschließen. Das ließ sich auf folgendem Wege ermöglichen.

Als primäre Einwirkungsprodukte von Salzsäure auf die Äthoxyphenylhydrazine bilden sich Phenetidin, Äthoxyphenylchloramin, Ammoniak und Chloramin. Die Chloramine sind nun starke Oxydationsmittel, und es ist zu erwarten, daß, wenn sie im Entstehungszustande mit einem Überschuß eines starken Reduktionsmittels zusammentreffen, sofort Reduktion

zu Phenetidin bzw. Ammoniak eintritt, ohne daß sie vorher Gelegenheit haben, die weiter oben geschilderten Umsetzungen einzugehen. Die Einwirkung von Salzsäure auf die Äthoxyphenylhydrazine bei Gegenwart eines starken Reduktionsmittels läuft unter diesen Umständen einfach auf eine Reduktion zu Phenetidin und Ammoniak hinaus:

$$C_2H_5—O—C_6H_4—NH—NH_2 + H_2 = C_2H_5—O—C_6H_4—NH_2 + NH_3.$$

Bei der Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure auf die Äthoxyphenylhydrazine entstehen tatsächlich als ausschließliche Reaktionsprodukte Phenetidin und Ammoniak.

Zur Messung der Geschwindigkeit des Reduktionsvorganges kann man auch von vornherein zwei verschiedene Methoden — die Bestimmung des nicht verbrauchten Zinnchlorürs und die Bestimmung des gebildeten Ammoniaks — ins Auge fassen. Die jodometrische Bestimmung des Zinnchlorürs ist nun mit recht großen Fehlern behaftet, und sie vergrößern sich in diesem Falle noch, weil mit einem großen Überschuß des zu bestimmenden Körpers gearbeitet werden muß. Die Bestimmung des gebildeten Ammoniaks auf titrimetrischem Wege schien jedoch von vornherein ausführbar zu sein, da ja die Salze des Ammoniaks gegen Lackmus neutral, die der aromatischen Amine und Hydrazine dagegen sauer reagieren. Die im experimentellen Teil beschriebenen Versuche zeigen, daß es mit nach Mohr gereinigtem Lackmus als Anzeiger gelingt, Ammoniak neben den erwähnten Körpern titrimetrisch zu bestimmen und, was von besonderer Wichtigkeit für die Methode ist, daß beim Erhitzen von Äthoxyphenylhydrazin mit alkalischer Zinnchlorürlösung keine Reduktion erfolgt.

In der Reduktionsgeschwindigkeit der drei Äthoxyphenylhydrazine stellten sich nun ganz gewaltige Unterschiede heraus. Am raschesten wird die p-Verbindung reduziert. Bei 100° ist die Reduktion in 30 Minuten vollständig; nach 5 Minuten sind bei dieser Temperatur schon 84% reduziert und bei 60° in einer Stunde 51%. Bedeutend langsamer verläuft die Umsetzung bei der o-Verbindung. Bei 60° ist nach einer Stunde kaum Reduktion eingetreten, erst nach 35 Stunden erreicht sie bei dieser Temperatur einen Betrag von 40%. Noch erheblich viel langsamer wird die m-Verbindung angegriffen.

Bei 60° ist nach $22^1/_2$ Stunden kaum eine Reduktion zu bemerken, ebenso nach 7 Stunden bei 100°. Bei 150° sind dagegen nach 4 Stunden 88% umgesetzt.

Bei den Äthoxyphenylhydrazinen liegen die Verhältnisse also ebenso wie bei den Aminophenylhydrazinen, bei beiden Körperklassen sind die m-Verbindungen die beständigsten.

Gelegentlich der vorliegenden Untersuchung wurde auch noch die Verseifung der Phenetidine durch kochende Salzsäure untersucht. Wird p-Phenetidin mit Salzsäure gekocht, dann entweicht Chloräthyl, und es bildet sich in annähernd quantitativer Ausbeute p-Aminophenol. Von Interesse war es auch, die Verseifungsgeschwindigkeit der Phenetidine kennen zu lernen. Diese ließ sich in der Weise ermitteln, daß das beim Kochen mit Salzsäure entweichende Chloräthyl gemessen wurde. Es stellte sich heraus, daß das p-Phenetidin am raschesten verseift wird; etwas weniger rasch wird die m-Verbindung angegriffen und unverhältnismäßig viel langsamer, als die beiden eben erwähnten Körper, die o-Verbindung.

Das Ergebnis der vorliegenden Untersuchung läßt sich in folgende Sätze zusammenfassen:

Durch die Einführung der Äthoxygruppe in den Kern des Phenylhydrazins wird, ebenso wie durch die Einführung der Aminogruppe, die Festigkeit der N—N-Bindung erheblich geschwächt.

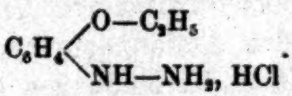
Die schwächende Wirkung der Aminogruppe ist größer als die der Äthoxygruppe.

Die Festigkeit der N—N-Bindung in den drei Äthoxyphenylhydrazinen wird am meisten durch Äthoxyl in der p-Stellung geschwächt, etwas weniger, wenn die o-Stellung besetzt wird, und unverhältnismäßig viel weniger, wenn es die m-Stellung einnimmt.

Die Untersuchungen, welche durch den Ausbruch des Krieges unterbrochen wurden, werden nach seiner Beendigung fortgesetzt.

Experimenteller Teil.

p-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat,

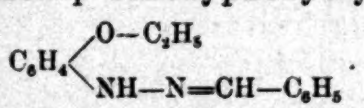


Der Körper wurde nach der Vorschrift von Altschul[1]) dargestellt; so gewonnen ist er jedoch nicht rein, sondern mit Natriumsalzen verunreinigt. Zur Reinigung werden 30 g des rohen Salzes in 400 ccm Wasser gelöst, die Lösung filtriert, durch Kältemischung gut gekühlt und unter Rühren 300 ccm konzentrierte Salzsäure langsam hinzutropfen gelassen. Der entstandene dicke Brei wird abgesaugt und mit 20 prozent. Salzsäure nachgewaschen. Wird die Masse im Vakuumexsiccator getrocknet, so färbt sich das Salz unter dem Einfluß der Salzsäure in kurzer Zeit rot; es ist deshalb notwendig, vor dem Trocknen die Salzsäure zu entfernen. Zu diesem Zweck wird die abgesaugte Krystallmasse mit absolutem Alkohol zu einem dicken Brei angerührt, abgesaugt, das Verfahren noch zweimal wiederholt, schließlich mit Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Das so gewonnene salzsaure Salz ist ein farbloses, krystallines Pulver, welches sich in geschlossenen Gefäßen lange Zeit unverändert hält. Es zersetzt sich bei 165° unter starker Gasentwicklung zu einer dunklen Flüssigkeit.

0,2054 g gaben 26,3 ccm N bei 24° und 763 mm.

Berechnet für $C_8H_{13}ON_2Cl$:	Gefunden:
N 14,86	14,77 %.

Benzyliden-p-äthoxyphenylhydrazon,



19 g rohes p-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat werden in 250 ccm kaltem Wasser gelöst, eine Lösung von 20 g Natriumacetat in 100 ccm Wasser und 11 g Benzaldehyd hinzugegeben und gut durchgeschüttelt. Es bildet sich sofort ein rosenroter Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und

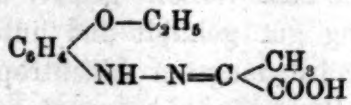
[1]) Ber. 25, 1845 (1892).

getrocknet wird. Rosenrotes Pulver; Ausbeute quantitativ. Aus Alkohol rosenrote Nädelchen, die bei 124—125° zu einer roten Flüssigkeit schmelzen. Leicht löslich in siedendem Alkohol.

0,2515 g gaben 25,4 ccm N bei 22° und 761 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{16}ON_2$:		Gefunden:
N	11,67	11,70 %.

Brenztraubensäure-p-äthoxyphenylhydrazon,

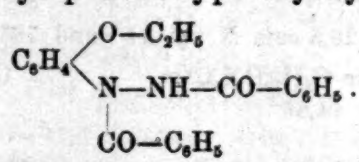


10 g rohes p-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat werden in 200 ccm kaltem Wasser gelöst, 6 g Brenztraubensäure hinzugefügt, das Hydrazon abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Gelbes Pulver; Ausbeute 9,5 g, entsprechend 80% der berechneten. Aus 50prozent. Alkohol gelbe Nadeln, die bei 118° schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol.

0,1800 g gaben 19,4 ccm N bei 19° und 756 mm.
0,2205 g gaben 24,1 ccm N bei 20° und 755 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3N_2$:		Gefunden:	
N	12,61	12,55	12,65 %.

Dibenzoyl-p-äthoxyphenylhydrazin,



6 g reines p-Athoxyphenylhydrazinchlorhydrat werden mit 100 g Benzol und 11 g Benzoylchlorid übergossen und so lange zum Sieden erhitzt, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht, was nach ungefähr 7 Stunden der Fall ist. Die klare Lösung wird eingedampft und die rückständige, zähe Masse mit siedendem Alkohol aufgenommen. Die beim Erkalten ausfallenden Krystalle werden abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 10 g, entsprechend 82% der berechneten. Farblose, derbe Nädelchen, die bei 146° schmelzen. Leicht löslich in siedendem Alkohol.

0,1940 g gaben 13,4 ccm N bei 16° und 753 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{30}O_3N_2$:		Gefunden:	
N	7,80	8,08	7,91 %.

Verhalten gegen Salzsäure.

1. Ermittelung der Spaltungsprodukte.

150 g p-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat wurden mit 1 Liter 2 n-Salzsäure kurze Zeit zum Sieden erhitzt und dann so lange Wasserdampf hindurchgeleitet, bis keine Öltropfen mehr mit übergingen. Das Destillat wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Es hinterblieben 6 g eines gelblichen Öles, welches im Vakuum fraktioniert wurde. Bei 14 mm wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. 60—62,5° . . . . sehr kleine Fraktion
2. 62,5—65° . . . . 3,5 g
3. 95—130° . . . . 1,5 g.

Im Kolben hinterblieb wenig eines dunklen Öles. Von den Fraktionen 2 und 3 wurden Stickstoffbestimmungen gemacht.

Fraktion 2.

0,2425 g gaben 9,3 ccm N bei 18° und 758 mm.
0,2224 g gaben 8,6 ccm N bei 18° und 758 mm.

Gefunden:

N 4,49 4,52 %.

Fraktion 3.

0,2118 g gaben 4,8 ccm N bei 19° und 762 mm.

Gefunden:

N 2,66 %.

Die Analysen deuten darauf hin, daß ein Gemisch einer stickstoffhaltigen und einer stickstofffreien Substanz vorliegt.

Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation, in welchem dunkle Massen herumschwammen, wurde nach dem Filtrieren ausgeäthert, die dunkle ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und der Äther verdampft. Es hinterblieb eine dunkle, harzige Masse, aus der nichts Krystallisiertes herausgearbeitet werden konnte.

Der ausgeätherte Destillationsrückstand wurde alkalisch gemacht, wobei eine milchige Trübung entstand, und so lange

Wasserdampf hindurchgeleitet, bis keine Öltropfen mehr mit übergingen. Das Destillat wurde ausgeäthert, der Äther verdampft und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Bei 12 mm wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. 120—123° . . . . . 5 g
2. 123—125° . . . . . 22 g
3. 125—128° . . . . . 3 g.

Im Kolben hinterblieb nur ein ganz geringfügiger, harziger Rückstand. Die Analyse des Körpers zeigte, daß p-Phenetidin vorlag.

0,2994 g gaben 25,0 ccm N bei 19° und 764 mm.
0,2564 g gaben 20,9 ccm N bei 21° und 762 mm.

Berechnet für $C_8H_{11}ON$:		Gefunden:	
N	9,79	9,81	9,94 %.

Zur weiteren Charakterisierung des p-Phenetidins wurde noch sein Acetylderivat dargestellt. 5 g wurden mit 30 g Eisessig und 20 g Essigsäureanhydrid einige Stunden lang zum Sieden erhitzt, das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und die ausgeschiedene krystalline Masse aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Farblose Blättchen, die den Schmelzpunkt des Phenacetins 134—135° zeigten.

Das ausgeätherte Destillat wurde mit Salzsäure angesäuert und zur Trockne eingedampft; es hinterblieb ein beträchtlicher Rückstand von Chlorammonium.

2. Bestimmung der Ammoniakmenge.

Eine bestimmte Menge p-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat wurde in 2 n-Salzsäure gelöst, die Lösung längere Zeit gekocht, die Reaktionsmasse in einen Kjeldahlkolben gespült, alkalisch gemacht, die Basen übergetrieben, in einer gemessenen Menge n/10-Salzsäure aufgefangen und die nicht verbrauchte Salzsäure mit Lackmus als Indikator zurücktitriert. Daß diese Methode zulässig ist, wird weiter unten gezeigt werden.

1,1290 g, mit 50 ccm 2 n-HCl 1 Stunde lang im siedenden Wasserbade erhitzt, verbrauchten 40,6 ccm n/10-HCl, entsprechend 5,03 % N.
1,1234 g, mit 50 ccm 2 n-HCl 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt, verbrauchten 42,4 ccm n/10-HCl, entsprechend 5,28 % N.

Beim Kochen mit 2 n-Salzsäure werden aus dem p-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat — mit einem Gehalt von 14,86 % N

— ungefähr $^1/_3$ des Stickstoffs — 4,93% — als Ammoniak abgespalten.

3. Bestimmung der Menge des elementaren Stickstoffs.

Die beim Kochen des p-Äthoxyphenylhydrazins mit Salzsäure entweichenden Gase bestehen aus Stickstoff und Chloräthyl. Zur Ermittlung der Menge des Stickstoffs wurde eine bestimmte Menge p-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat mit 50 ccm 2 n-Salzsäure in einem Kohlendioxydstrom bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung zum Sieden erhitzt, die entweichenden Gase in einem Schiffschen Apparat über Kalilauge aufgefangen, das Chloräthyl in einer Buntebürette durch Waschen mit Alkohol entfernt, der Alkohol ausgewaschen und der Stickstoff gemessen.

1,7396 g gaben nach $2^1/_4$ Stunden 71,5 ccm N bei 20° und 755 mm.
1,6971 g gaben nach 3 Stunden 71,0 ccm N bei 17° und 759 mm.

	Gefunden:	
N	4,76	4,78 %.

Da das p-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat 14,86% N enthält, entweicht beim Kochen mit Salzsäure $^1/_3$ des Stickstoffs — 4,93% — als elementarer Stickstoff.

Um die unbequeme Chloräthylentwicklung zu vermeiden, wurden noch in gleicher Weise Zersetzungsversuche mit p-äthoxyphenylhydrazinsulfosaurem Natrium und 50 ccm 2 n-Schwefelsäure ausgeführt.

2,7802 g gaben nach $2^1/_2$ Stunden 88,0 ccm N bei 17° und 751 mm.
1,8570 g gaben nach 2 Stunden 56,1 ccm N bei 18° und 752 mm.

	Gefunden:	
N	3,69	3,52 %.

Da das p-äthoxyphenylhydrazinsulfosaure Natrium 10,99% N enthält, werden auch hier $^1/_3$ des Stickstoffs — 3,66% — in elementarer Form entbunden.

4. Verhalten gegen Zinnchlorür und Salzsäure.

Zunächst wurde untersucht, ob sich Ammoniak neben aromatischen Aminen und Hydrazinen titrimetrisch bestimmen läßt. Als Anzeiger wurde nach Mohr gereinigtes Lackmus verwandt.

Bestimmung der Salzsäure im p-Phenetidinchlorhydrat.

Eine abgewogene Menge p-Phenetidinchlorhydrat wurde in Wasser gelöst, Lackmuslösung hinzugesetzt und mit n/10-Natronlauge titriert.

0,2400 g verbrauchten 13,9 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für $C_8H_{12}ONCl$:		Gefunden:
HCl	21,0	21,15 %.

Bestimmung der Salzsäure im Phenylhydrazinchlorhydrat.

0,1726 g verbrauchten 12,3 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für $C_6H_9N_2Cl$:		Gefunden:
HCl	25,26	25,15 %.

Bestimmung von Ammoniak neben Phenetidin.

Eine abgewogene Menge reines Chlorammonium und ungefähr 1 g p-Phenetidinchlorhydrat wurden im Kjeldahlapparat in Wasser gelöst, alkalisch gemacht, die Basen abdestilliert, in n/10-HCl aufgefangen und die nicht verbrauchte Salzsäure zurücktitriert.

0,3038 g NH_4Cl verbrauchten 57,2 ccm n/10-HCl.
0,2946 g NH_4Cl verbrauchten 55,7 ccm n/10-HCl.

Berechnet für NH_4Cl:		Gefunden:	
N	26,2	26,3	26,4 %.

Bestimmung von Ammoniak neben p-Äthoxyphenylhydrazin.

Es wurde genau so verfahren wie vorher, nur daß anstatt des Phenetidinchlorhydrats 1 g p-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat hinzugefügt wurde.

0,3378 g NH_4Cl verbrauchten 64,3 ccm n/10-HCl.

Berechnet für NH_4Cl:		Gefunden:
N	26,2	26,5 %.

Bestimmung des Ammoniaks beim Destillieren von p-Äthoxyphenylhydrazin aus alkalischer Zinnchlorürlösung.

Eine bestimmte Menge p-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat wurde in kalter salzsaurer Zinnchlorürlösung gelöst, sofort

alkalisch gemacht, überdestilliert, in n/10-HCl aufgefangen und zurücktitriert.

1,1532 g verbrauchten 0,1 ccm n/10-HCl.
1,1440 g verbrauchten 0,9 ccm n/10-HCl.

	Gefunden:	
N	0,0	0,1 %.

Unter diesen Umständen tritt also keine Reduktion des Hydrazins ein.

Nachdem durch die eben geschilderten Vorversuche gezeigt worden war, daß sich Ammoniak neben p-Phenetidin und p-Äthoxyphenylhydrazin titrimetrisch bestimmen läßt, wurde die Reduktionsgeschwindigkeit des letzteren durch salzsaure Zinnchlorürlösung untersucht.

Die für diese Versuche benutzte Zinnchlorürlösung wurde durch Lösen von 100 g Zinnchlorür in 10 prozent. Salzsäure zu 250 ccm hergestellt. 1 ccm enthielt also 0,4 g Zinnchlorür.

Eine bestimmte Menge p-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat (ungefähr 1 g) wurde in 50 ccm 2 n-Salzsäure gelöst, eine abgemessene Anzahl Kubikzentimeter der Zinnchlorürlösung hinzugefügt und bestimmte Zeit auf bestimmte Temperatur erhitzt. Die Lösung wurde dann in den Destillationsapparat gespült, mit Natronlauge alkalisch gemacht, die Basen überdestilliert, in n/10-HCl aufgefangen und die nicht verbrauchte Salzsäure zurücktitriert.

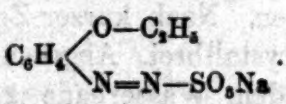
Zeit 30 Minuten. Temp. 100°. Zinnchlorürlösung 25 ccm.
1,1318 g verbrauchten 59,0 ccm n/10-HCl. Reduktion 99 %.

Zeit 5 Minuten. Temp. 100°. Zinnchlorürlösung 10 ccm.
1,1524 g verbrauchten 56,1 ccm n/10-HCl. Reduktion 84 %.

Zeit 60 Minuten. Temp. 59°. Zinnchlorürlösung 10 ccm.
1,1116 g verbrauchten 30,0 ccm n/10-HCl. Reduktion 51 %.

Zeit 30 Minuten. Temp. 60°. Zinnchlorürlösung 10 ccm.
1,1084 g verbrauchten 18,2 ccm n/10-HCl. Reduktion 31 %.

o-Äthoxydiazobenzolsulfosaures Natrium,



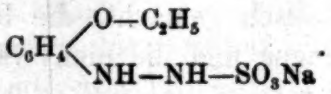
100 g frisch destilliertes o-Phenetidin werden in einem Gemisch von 500 ccm Wasser und 200 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst, durch Kältemischung gut gekühlt und mit einer

Lösung von 54 g Natriumnitrit in 250 ccm Wasser diazotiert. Diese Diazolösung wird dann mit einer durch Kältemischung und Zusatz von 100 g fein gestoßenem Eis gekühlten Lösung von 400 g krystallisiertem Natriumsulfit und 40 g Ätznatron in 1600 ccm Wasser unter Rühren langsam gemischt. Beim Reiben mit einem Glasstab scheidet sich das diazobenzolsulfosaure Salz als schwefelgelber, krystalliner Niederschlag ab, der abgesaugt, fest abgepreßt und im Vakuumexsiccator getrocknet wird. Ausbeute 160 g, entsprechend 90% der berechneten. Aus Alkohol umkrystallisiert schwefelgelbe, derbe Kryställchen, die sich bei 170°, ohne vorher zu schmelzen, unter Verpuffung zersetzen. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol.

0,2404 g gaben 23,3 ccm N bei 20° und 745 mm.
0,2150 g gaben 20,9 ccm N bei 19° und 749 mm.
0,2868 g gaben 0,0800 g Na_2SO_4.
0,3000 g gaben 0,0840 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_8H_9O_4N_2SNa$:		Gefunden:	
N	11,08	11,13	11,20 %
Na	9,10	9,05	9,07 „ .

o-Äthoxyphenylhydrazinsulfosaures Natrium,



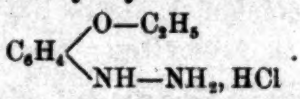
Das aus 100 g o-Phenetitin gewonnene feuchte o-äthoxydiazobenzolsulfosaure Natrium wird in 800 ccm heißem Wasser gelöst, von etwas Ungelöstem abfiltriert, 90 ccm Eisessig hinzugegeben und so lange in kleinen Mengen Zinkstaub unter Schütteln eingetragen, bis die gelbe Lösung farblos geworden ist; hierzu sind ungefähr 90 g Zinkstaub notwendig. Nun wird vom unveränderten Zinkstaub abfiltriert, das abgekühlte Filtrat in 800 ccm konzentrierte Kochsalzlösung gegossen und mit einem Glasstab gerieben, um die Abscheidung des sulfosauren Salzes zu beschleunigen. Nach kurzer Zeit erstarrt das Ganze zu einem farblosen Krystallbrei. Abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. Ausbeute 125 g, entsprechend 70% der berechneten. Aus Alkohol farblose, perlmutterglänzende Blättchen, die sich an der Luft unter Rückoxydation gelb färben. Ziemlich leicht löslich in sieden-

dem Alkohol. Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 205° zu einer braunen Flüssigkeit.

0,2615 g gaben 26,2 ccm N bei 20° und 750 mm.
0,1910 g gaben 18,5 ccm N bei 20° und 751 mm.
0,2720 g gaben 0,0760 g Na_2SO_4.
0,2630 g gaben 0,0738 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_8H_{11}O_4N_2SNa$:		Gefunden:	
N	10,99	11,10	11,15 %
Na	9,03	9,04	9,07 „ .

o-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat,

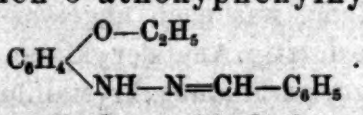


100 g o-äthoxyphenylhydrazinsulfosaures Natrium werden in 600 ccm siedendem Alkohol suspendiert, 120 ccm konzentrierte Salzsäure auf einmal hinzugefügt, kurze Zeit geschüttelt und vom Kochsalz abfiltriert. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Kühlen durch Kältemischung das Chlorhydrat aus, und nach kurzer Zeit ist das Ganze zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Abgesaugt, mit wenig Alkohol nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 60 g, entsprechend 81 % der berechneten. Aus Alkohol feine, farblose Nadeln, die sich bei 159—160° unter Aufblähen zu einer dunklen Masse zersetzen. Leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in kaltem; sehr leicht löslich in kaltem Wasser. In reinem, trockenem Zustande läßt sich der Körper unverändert aufbewahren, feucht zersetzt er sich innerhalb einer Woche zu einer dunkelbraunen, harzigen Masse.

0,2475 g gaben 32,4 ccm N bei 20° und 754 mm.
0,2490 g gaben 32,5 ccm N bei 20° und 755 mm.
0,1491 g verbrauchten 7,78 ccm n/10-NaOH.
0,1675 g verbrauchten 8,81 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für $C_8H_{13}ON_2Cl$:		Gefunden:	
N	14,86	15,31	15,10 %
HCl	19,36	19,02	19,17 „ .

Benzyliden-o-äthoxyphenylhydrazon,



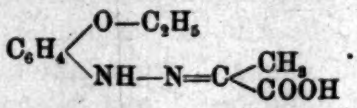
5 g o-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat werden in 100 ccm Wasser gelöst, eine konzentrierte Lösung von 8 g Natrium-

acetat hinzugefügt, wobei sich ein flockiger Niederschlag abscheidet, und mit 3 g Benzaldehyd geschüttelt. Der hellgelbe, flockige Niederschlag wird abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Gelbes Pulver; Ausbeute quantitativ. Aus Alkohol schwach gelbe Nadeln, die bei 98—99° schmelzen. Leicht löslich in siedendem Alkohol.

0,2355 g gaben 23,7 ccm N bei 19° und 756 mm.
0,2180 g gaben 21,9 ccm N bei 17° und 756 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{16}ON_2$:		Gefunden:	
N	11,66	11,70	11,76 %.

Brenztraubensäure-o-äthoxyphenylhydrazon,

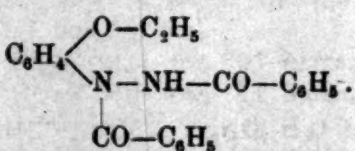


10 g o-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat in 200 ccm Wasser werden mit 6 g Brenztraubensäure versetzt, der Niederschlag abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Gelbes Pulver; Ausbeute quantitativ. Aus Alkohol gelbe, derbe Nadeln, die bei 138° schmelzen. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol.

0,2259 g gaben 24,5 ccm N bei 20° und 760 mm.
0,1865 g gaben 20,6 ccm N bei 22° und 755 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3N_2$:		Gefunden:	
N	12,61	12,63	12,70 %.

Dibenzoyl-o-äthoxyphenylhydrazin,



6 g o-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat werden mit 100 ccm Benzol und 11 g Benzoylchlorid bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung, was nach ungefähr 7 Stunden der Fall ist, zum Sieden erhitzt. Aus der klaren Lösung fällt beim Erkalten die Benzoylverbindung krystallinisch aus. Farblose, derbe Krystalle, die bei 158° schmelzen. Ausbeute 85 % der berechneten. Leicht löslich in heißem Alkohol.

0,2455 g gaben 16,8 ccm N bei 19° und 760 mm.
0,2225 g gaben 15,2 ccm N bei 19° und 760 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{20}O_3N_2$:		Gefunden:	
N	7,80	8,00	7,98 % .

Verhalten gegen Salzsäure.

1. Ermittlung der Spaltungsprodukte.

50 g o-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat wurden mit 600 ccm 2 n-Salzsäure 5 Stunden lang zum Sieden erhitzt, wobei unter Gasentwicklung und Dunkelfärbung Zersetzung eintrat. Dann wurde das Reaktionsgemenge so lange mit Wasserdampf destilliert, bis keine Öltropfen mehr mit übergingen.

Das Destillat wurde ausgeäthert, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther verdampft. Es hinterblieb 1 g eines hellen Öles, welches nach Phenetol roch. Bei 11 mm ging die Hauptmenge bei 57—58° über. Ausbeute 0,8 g. Im Kolben hinterblieb nur ein ganz geringer Rückstand.

I. 0,1869 g gaben 0,5385 g CO_2 und 0,1350 g H_2O.
II. 0,1825 g gaben 0,5250 g CO_2 und 0,1334 g H_2O.

	Berechnet für $C_8H_{10}O$:	Gefunden: I.	II.
C	78,69	78,58	78,46 %
H	8,20	8,08	8,11 „ .

In dem Körper liegt also Phenetol vor.

Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde mit Chloroform ausgeschüttelt, die Lösung über Natriumsulfat getrocknet und das Chloroform abdestilliert. Es hinterblieb ein dunkles Öl, welches auch bei längerem Stehen nicht krystallisierte. Wahrscheinlich ist in diesem Öl neben anderen Körpern Azo-o-phenetol vorhanden.

Die mit Chloroform ausgeschüttelte Lösung wurde alkalisch gemacht und der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei ein helles Öl mit überging und starker Geruch nach Ammoniak auftrat. Das Destillat wurde ausgeäthert, die Lösung über Natriumsulfat getrocknet und das rückständige Öl im Vakuum fraktioniert. Bei 11 mm wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. 123—128° . . . . . 0,5 g
2. 128—132° . . . . . 1,5 g
3. 132—137° . . . . . 3,5 g.

Im Kolben blieb nur ein ganz geringer, dunkler, zähflüssiger Rückstand.

Von den Fraktionen 2 und 3 wurden Stickstoffbestimmungen ausgeführt.

Fraktion 2.

0,5560 g gaben 47,8 ccm N bei 22° und 754 mm.

Berechnet für $C_8H_{11}ON$:		Gefunden:
N	9,79	9,87 %.

Fraktion 3.

0,2095 g gaben 15,8 ccm N bei 22° und 751 mm.

Berechnet für $C_8H_{11}ON$:		Gefunden:
N	9,79	8,53 %.

Fraktion 2 besteht aus reinem o-Phenetidin; in Fraktion 3 ist neben diesem Körper noch eine stickstoffhaltige Substanz vorhanden.

Das ausgeätherte Destillat wurde mit Salzsäure angesäuert und zur Trockne eingedampft; in dem Rückstande konnten erhebliche Mengen Chlorammonium nachgewiesen werden.

2. Bestimmung der Ammoniakmenge.

Die Menge des beim Kochen mit Säuren gebildeten Ammoniaks wurde genau so wie bei der p-Verbindung ermittelt.

1,0128 g, mit 50 ccm 2 n-Salzsäure 5 Stunden lang zum Sieden erhitzt, verbrauchten 41,6 ccm n/10-HCl, entsprechend 5,74 % N.

Beim Kochen mit Salzsäure wird aus dem o-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat mit einem Gehalte von 14,86 % N ungefähr $^1/_3$ des Stickstoffs als Ammoniak abgespalten.

3. Bestimmung der Menge des elementaren Stickstoffs.

Die Versuche wurden genau so angesetzt wie bei der p-Verbindung.

a) Zersetzung des o-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrats.

1,1238 g gaben nach $3^1/_2$ Stunden 22,4 ccm N bei 17° und 752 mm.
1,1000 g gaben nach 4 Stunden 19,4 ccm N bei 18° und 752 mm.

		Gefunden:
N	2,33	2,08 %.

Da das o-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat 14,86% Stickstoff enthält, entweicht beim Kochen mit Salzsäure ungefähr $^1/_6$ des Stickstoffs — 2,48% — in elementarer Form.

b) Zersetzung des o-äthoxyphenylhydrazinsulfosauren Natriums.

1,1178 g gaben nach 4 Stunden 31,0 ccm N bei 18° und 751 mm.

Gefunden: N 3,21%.

Da das o-äthoxyphenylhydrazinsulfosaure Natrium 10,99% N enthält, wird in diesem Falle ungefähr $^1/_3$ des Stickstoffs — 3,66% — in elementarer Form abgespalten.

4. Verhalten gegen Zinnchlorür und Salzsäure.

Die Versuche wurden ebenso angesetzt wie bei der p-Verbindung. Es wurden jedesmal auf 50 ccm 2 n-Salzsäure 10 ccm Zinnchlorürlösung angewandt.

1. 60 Minuten bei 60°.
0,8016 g verbrauchten 1,6 ccm n/10-HCl. 3,8% Reduktion.

2. 5 Stunden bei 60°.
0,8090 g verbrauchten 3,3 ccm n/10-HCl. 8% Reduktion.

3. 17 Stunden bei 60°.
0,8124 g verbrauchten 11,5 ccm n/10-HCl. 27% Reduktion.

4. 35 Stunden bei 60°.
1,1128 g verbrauchten 23,7 ccm n/10-HCl. 40% Reduktion.

5. 6 Stunden bei 100°.
1,1063 g verbrauchten 55,6 ccm n/10-HCl. 95% Reduktion.

Darstellung von m-Phenetidin.

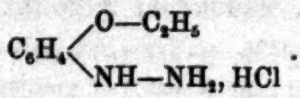
m-Nitrophenol. 500 ccm konzentrierte Schwefelsäure werden rasch in $1^1/_2$ Liter Wasser gegossen, sofort 120 g technisches m-Nitroanilin eingerührt und die klare Lösung zunächst mit Wasser und dann mit einer Kältemischung gekühlt, wobei sich das m-Nitranilinsulfat in fein verteiltem Zustande abscheidet. Dann wird mit einer Lösung von 60 g Natriumnitrit in 350 ccm Wasser diazotiert und die Diazolösung in 15 Liter 10 prozent. heiße Schwefelsäure, die sich in einem großen Porzellantopf befindet, unter Umrühren eingegossen. Die Reaktionsmasse wird auf dem Dampfbade so lange erhitzt, bis keine Stickstoffentwicklung mehr wahrgenommen werden

kann, was nach ungefähr 2 Stunden der Fall ist. Nach dem Abkühlen wird von etwas Harz abfiltriert und die gelbe Lösung in einem kontinuierlich arbeitenden Extraktionsapparat 48 Stunden mit Äther behandelt. Der Äther wird abdestilliert, das zurückbleibende dunkle Öl mit einem Gemisch gleicher Volumina konzentrierter Salzsäure und Wasser ausgekocht, vom Ungelösten abgegossen und auf 50° abgekühlt, wobei sich ein dunkles Öl abscheidet, von dem die milchige Flüssigkeit abgetrennt wird. Beim vollständigen Erkalten fällt das m-Nitrophenol in derben, farblosen Nadeln aus. Mit der Mutterlauge der ersten Krystallisation wird der ölige Rückstand von neuem ausgekocht und dann genau so wie zuerst verfahren. Das Verfahren wird dann noch zweimal wiederholt. Ausbeute 60 g, entsprechend 60% der berechneten.

m-Nitrophenetol. 23 g 88prozent. Ätzkali werden in möglichst wenig Wasser gelöst, 50 g m-Nitrophenol hinzugefügt, gut verrührt und der feinkörnige Brei des Kaliumsalzes bei 100° getrocknet. Ausbeute 60 g. Das trockene Salz wird mit 68 g Äthylbromid und 60 ccm absolutem Alkohol zu einem Brei angerührt und dieser auf zwei Volhardsche Röhren verteilt, die 6 Stunden lang auf 120° erhitzt werden. Der Inhalt der Röhren wird mit Wasser versetzt, das dunkle Öl mit Äther aufgenommen, die Lösung über Natriumsulfat getrocknet und der Äther verjagt. Es hinterbleibt ein dunkles Öl, welches beim Erkalten zu einer krystallinen Masse erstarrt. Ausbeute an Rohprodukt 40 g, entsprechend 70% der berechneten. Es kann ohne weitere Reinigung auf m-Phenetidin verarbeitet werden.

m-Phenetidin. 40 g rohes m-Nitrophenetol und 64 g granuliertes Zinn werden mit 150 g konzentrierter Salzsäure übergossen und die sehr stürmische Reaktion durch zeitweiliges Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser gemäßigt. Nach dem Alkalischmachen wird das Phenetidin mit Wasserdampf übergetrieben, mit Äther aufgenommen, die Lösung über Natriumsulfat getrocknet, der Äther verjagt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Siedep. 127—128° bei 11 mm. Schwach gelbes Öl; Ausbeute 20 g, entsprechend 71% der berechneten. Da es sich beim Aufbewahren sehr bald dunkel färbt, wird es am besten in Form des Chlorhydrats aufbewahrt.

m-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat,

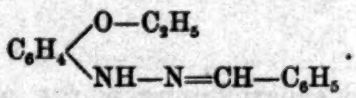


16,5 g m-Phenetidinchlorhydrat werden in 100 ccm Wasser gelöst, 100 ccm konzentrierte Salzsäure hinzugefügt und der dicke Brei mit einer Lösung von 7 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser unter guter Kühlung mit einer Kältemischung diazotiert. Die Diazolösung wird in eine durch Kältemischung gekühlte Lösung von 65 g Zinnchlorür in 100 ccm konzentrierter Salzsäure unter fortwährendem Rühren langsam eintropfen gelassen, wobei darauf zu achten ist, daß die Temperatur nicht über 0° steigt. Nach kurzer Zeit bildet sich ein dicker Brei der Zinnchlorürdoppelverbindung des m-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrats, der sofort abgesaugt wird. Das Doppelsalz wird in 500 ccm heißem Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff entzinnt, vom Schwefelzinn abfiltriert und das Filtrat bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur im Vakuum eingedampft. Die Temperatur ist so niedrig zu halten, da sonst leicht Zersetzung eintritt. Es hinterbleibt ein gelatinöser Rückstand, der abgesaugt und im Vakuum getrocknet wird. Man erhält so das m-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat als farblose Masse, die sich in feuchtem Zustande sehr leicht rötlich färbt; trocken hält sich der Körper lange Zeit unverändert. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

0,1990 g gaben 23,8 ccm N bei 18° und 758 mm.

Berechnet für $C_8H_{13}ON_2Cl$:		Gefunden:
N	14,86	14,00 %.

Benzyliden-m-äthoxyphenylhydrazon,



5 g m-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat werden in 100 ccm Wasser gelöst, 8 g Natriumacetat und 3 g Benzaldehyd hinzugefügt und kräftig geschüttelt, wobei sich das Hydrazon als schwach rosa gefärbte, flockige Masse abscheidet. Aus Alkohol feine, fast farblose Nadeln, die sich an der Luft sehr rasch

rötlich färben, und bei 80° zu einer roten Flüssigkeit schmelzen. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol.

0,1910 g gaben 19,2 ccm N bei 16° und 755 mm.
0,2100 g gaben 21,2 ccm N bei 18° und 755 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{16}ON_2$:		Gefunden:	
N	11,66	11,74	11,80 %.

Verhalten gegen Zinnchlorür und Salzsäure.

Die Versuche wurden ebenso ausgeführt wie die vorhergehenden.

1. 21½ Stunden bei 60°.

1,0928 g verbrauchten 2,6 ccm n/10-HCl. 4,4% Reduktion.

2. 7 Stunden bei 100°.

1,1158 g verbrauchten 3,5 ccm n/10-HCl. 6,0% Reduktion.

3. 4 Stunden bei 150°.

0,8695 g verbrauchten 40,7 ccm n/10-HCl. 88% Reduktion.

Verseifung der drei Phenetidine durch Erhitzen mit Salzsäure.

20 g p-Phenetidinchlorhydrat wurden mit 20 ccm 20prozentiger Salzsäure 100 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die sich beim Erkalten abscheidenden farblosen Krystalle wurden abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Durch Eindampfen der Mutterlauge wurde noch eine weitere Menge des Körpers, in welchem p-Aminophenolchlorhydrat vorliegt, gewonnen. Ausbeute 15,8 g, entsprechend 94% der berechneten.

0,2242 g gaben 19,3 ccm N bei 20° und 745 mm.
0,1925 g verbrauchten 13,2 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für C_6H_8ONCl:		Gefunden:
N	9,62	9,83 %
HCl	25,09	24,97 „ .

Zur weiteren Kennzeichnung wurde noch die Dibenzoylverbindung hergestellt. 8 g p-Aminophenolchlorhydrat wurden mit 100 ccm Benzol und 20 g Benzoylchlorid übergossen und bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die farblose Krystallmasse abgesaugt, getrocknet und mit Wasser behandelt, um eventuell

unverändertes p-Aminophenolchlorhydrat zu entfernen. Ausbeute 6,5 g, entsprechend 60% der berechneten. Aus Alkohol farblose Kryställchen, die den Schmp. 229° des Dibenzoyl-p-aminophenols zeigten.

Um ungefähr die Verseifungsgeschwindigkeit der drei Phenetidine kennen zu lernen, wurden 1,7350 g Phenetidinchlorhydrat (10 MM) mit 50 ccm 5 n-Salzsäure in einer Kohlendioxydatmosphäre zum Sieden erhitzt, das Chloräthyl in einem Schiffschen Apparat über 50 prozent. Kalilauge aufgefangen und nach einer bestimmten Zeit gemessen.

p-Phenetidin.

1,7350 g gaben nach 8 Stunden 38,4 ccm Chloräthyl bei 20° und 750 mm.

1,7350 g gaben nach 8 Stunden 38,0 ccm Chloräthyl bei 18° und 753 mm.

15,8 15,8% Verseifung.

m-Phenetidin.

1,7350 g gaben nach 8 Stunden 28,2 ccm Chloräthyl bei 20° und 758 mm.

1,7350 g gaben nach 8 Stunden 29,3 ccm Chloräthyl bei 25° und 760 mm.

11,7 12,2% Verseifung.

o-Phenetidin.

1,7350 g gaben nach 8 Stunden 1,6 ccm Chloräthyl bei 15° und 755 mm.

0,7% Verseifung.

Thermochemische Studien;

von

Daniel Lagerlöf.

In meinen früheren Mitteilungen[1]) ging ich von der Fundamentalhypothese:

$$(C_m, H_n)k.V = n \cdot \tfrac{1}{4}(C, H_4)k.V + \Sigma w_{Bw}$$

aus, welche besagt, daß die molekulare Bildungswärme eines Kohlenwasserstoffes C_mH_n gleich ist n mal dem vierten Teile der molekularen Bildungswärme des Methans, vermehrt um die Summe der Bildungswärmen der Kohlenstoffbindungen. Alles bei konstantem Volumen.

Mit Hilfe: 1. dieser Grundhypothese, 2. der experimentellen Bestimmungen der Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe und 3. der neu entdeckten multiplen Zahlenkonstanten zwischen den Kalorienkonstanten wurden dann — innerhalb der Grenze der experimentellen Bestimmungen — u. a. die folgenden numerischen Werte für die Fundamentalkonstanten der Kohlenwasserstoffe abgeleitet:

fc = die Verbrennungswärme des isolierten Kohlenstoffatoms = 129,6 = 36 . 3,6 Kal.,

fC = die Verbrennungswärme des amorphen Kohlenstoffatoms = 97,2 = 27 . 3,6 Kal.,

Differenz: $w_{c..c}$ = die Dissoziationswärme per Atom des Kohlenstoffmoleküls = 32,4 = 9 . 3,6 Kal.,

$fH_2k.V$ = die Verbrennungswärme des molekularen Wasserstoffs = 68,4 = 19 . 3,6 Kal.,

und $fCH_4k.V$ = die richtige Verbrennungswärme des Methans = 212,4 = 59 . 3,6 Kal.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **69**, 273—309, 513—544 (1904); **70**, 521—559 (1904); **72**, 80—104 (1905); vgl. ferner Zeitschrift „Technikern", Helsingfors 1903—1904 und Separatdruck: „Meddelanden från Finska kemistsamfundet" XII, 35—107, Helsingfors 1904.

Die Bildungswärme (abgekürzt: Bw) wird laut deren Definition folgendermaßen berechnet:

$$(C_m, H_n)\,k.V = m.fC + n/2\,.fH_2\,k.V - fC_mH_n\,k.V,$$

also für das Methan:

$$(C, H_4)\,k.V = 97{,}2 + 2\,.\,68{,}4 - 212{,}4 = +\,21{,}6 \text{ Kal.},$$

woraus:

$$\tfrac{1}{4}(C, H_4)\,k.V = +\,5{,}4 \text{ Kal.}$$

Die Σw_{Bw} wurde für alle untersuchten Kohlenwasserstoffe < 0 gefunden, also:

endothermische Kohlenstoffbindungen.

Ferner ist offenbar:

$$+\,\Sigma w_{Bw} = -\,\Sigma w_{Vw}$$

und umgekehrt. Da nun $\Sigma w_{Bw} < 0$ ist, muß also $\Sigma w_{Vw} > 0$ sein, das heißt: Bei der Verbrennung geben die endothermischen Kohlenstoffbindungen ihre latente Bildungswärme ab (bisweilen mit explosionsartiger Heftigkeit).

Für die numerischen Wärmewerte (bei der Verbrennung) der bei wachsender Kohlenstoffkette abnehmenden einfachen Bindungen wurde der hypothetische (aber theoretisch ziemlich wohlbegründete) Ausdruck:

$$w'_{m-1} = \frac{w_r}{4\,m} = \frac{7{,}2}{m} \text{ Kal.}$$

angenommen, nach welchem die verschiedenen einfachen Kohlenstoffbindungen, w'_{m-1}, sowie ihre Summen in verschieden langen Kohlenstoffketten, $\Sigma w'_{m-1}$, die folgenden numerischen Verbrennungswerte bekommen:

$$\left[w'_{m-1} = \frac{7{,}3}{m} \text{ Kal.}\right];$$

	w'_{m-1}	$\Sigma w'_{m-1}$
für $m = 2$,	$w_1' = +\,3{,}6$ Kal.	$+\,3{,}6$ Kal. $= \Sigma w_1'$,
„ $m = 3$,	$w_2' = +\,2{,}4$ „	$+\,6{,}0$ „ $= \Sigma w_2'$,
„ $m = 4$,	$w_3' = +\,1{,}8$ „	$+\,7{,}8$ „ $= \Sigma w_3'$,
„ $m = 5$,	$w_4' = +\,1{,}44$ „	$+\,9{,}24$ „ $= \Sigma w_4'$,
„ $m = 6$,	$w_5' = +\,1{,}2$ „	$+10{,}44$ „ $= \Sigma w_5'$.
	usw.	usw.

Für die höheren Kohlenstoffbindungen wurden die folgenden Wärmewerte abgeleitet (Verbrennungswärme):

für die repetierte Bindung:

$$b_r : w_r = + 28{,}8 \text{ Kal.} = + 8 . 3{,}6 \text{ Kal.}$$

für die doppelte Bindung:

$$b_2 : w_2 = w_1' + w_r = + 32{,}4 = + 9 . 3{,}6 \text{ Kal.}$$

für die dreifache Bindung:

$$b_3 : w_3 = w_1' + 2 . w_r = + 61{,}2 = + 17 . 3{,}6 \text{ Kal.}$$

Da ferner

$$\Sigma w_{Vw} = \Sigma w'_{m-1} + (m + 1 - n/2) . w_r$$

ist, so hat man für die Grenzkohlenwasserstoffe ($w_r = 0$):

$$\Sigma w_{Vw} = + \Sigma w'_{m-1};$$

wenn endlich in die Grundhypothese (1) die folgenden Werte eingeführt werden, nämlich: für (C_m, H_n):Bw, für $\frac{1}{4}(C, H_4) k . V$, der num. Wert: + 5,4 Kal. und für die Σw_{Bw}: $- \Sigma w'_{m-1}$ (Verbrennungswärme), so erhält die fragliche Hypothese für die Grenzkohlenwasserstoffe die Form:

$$Bw . k . V = 5{,}4 . n - \Sigma w'_{m-1},$$

welcher Ausdruck im folgenden benutzt wird.

I. Eine neue Stütze für die Richtigkeit meiner Hypothese:

$$w'_{m-1} = \frac{w_r}{4 . m} = \frac{7{,}2}{m} \text{ Kal.}$$

für die Wärmewerte der einfachen Kohlenstoffbindungen.

Diese Stütze erhielt ich gleichzeitig mit dem Beweis meines früher nicht publizierten Satzes:

Das Verhältnis zwischen der absoluten Siedetemperatur (T) und der molekularen Bildungswärme $(C_m, H_n) k . V$ ist konstant für isomere Grenzkohlenwasserstoffe, $C_m H_n$, der Fettreihe.

Der Satz lautet algebraisch:

$$T = k . B_w \quad \text{oder} \quad T = k(5{,}4 . n - \Sigma w'_{m-1});$$

k nimmt ab, wenn das Molekulargewicht M (bzw. n) zunimmt; für isomere Kohlenwasserstoffe aber, bei denen n konstant ist, wird auch k konstant. Daraus erfolgt eine interessante und für das Studium der Wärmewerte der einfachen Kohlenstoffbindungen fruchtbare Beziehung zwischen T und der $\Sigma w'_{m-1}$ in der Weise, daß T wächst, wenn die $\Sigma w'_{m-1}$ abnimmt und umgekehrt, wie aus der obenstehenden Gleichung und der untenstehenden Tabelle zu ersehen ist.

Ich beschränke mich hier auf die Betrachtung einerseits des normalen Butans und des Trimethylmethans, andererseits des normalen Pentans und des Tetramethylmethans. Die aus den Siedetemperaturen und den $\Sigma w'_{m-1}$ der normalen Kohlenwasserstoffe berechneten Konstanten k bzw. k' werden beidenfalls der Berechnung der Kohlenstoffbindungswärme, $\Sigma w'$, der betreffenden Isomeren zugrunde gelegt (vgl. die Tabelle S. 30).

Erstens wurde die Konstante k für normales Butan nach der Formel:

$$T = k(5{,}4 \,.\, n - \Sigma w'_{m-1}),$$

woraus:

$$k = \frac{274}{54 - 7{,}8} = \frac{274}{46{,}2} = 5{,}931 \text{ (vgl. die Tabelle S. 30)},$$

berechnet. Mit Anwendung dieser Konstante wurde dann die $\Sigma w'$ $(= x)$ des Trimethylmethans in der Weise berechnet:

$$256 = 5{,}931\,(54 - x), \quad \text{woraus} \quad x = \Sigma w' = \mathbf{10{,}84\ Kal.}$$

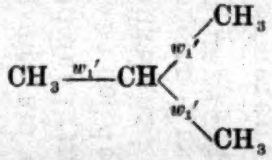
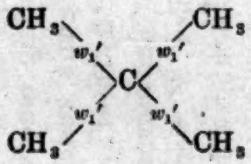
In ganz analoger Weise wurde mit dem normalen Pentan und dem Tetramethylmethan verfahren, wobei k' des ersteren $= 5{,}598$ und die $\Sigma w'$ des letzteren $= 14{,}34$ Kal. gefunden wurde (vgl. die Tabelle).

Da nun alle drei bzw. vier Isogruppen: $-CH_3$ des Tri- und Tetramethylmethans als mit derselben Stärke gebunden angesehen werden müssen, so erhält man für die einfache maximale Kohlenstoffbindung w_1' die Wärmewerte:

Bei dem Trimethylmethan:	$\frac{1}{3}$. 10,84 = 3,61 Kal.	Mittel:
„ „ Tetramethylmethan:	$\frac{1}{4}$. 14,34 = 3,59 „	3,6 Kal.

Dieser Wert, **3,6 Kal.**, stimmt genau mit dem Werte überein, den ich früher mehrmals in verschiedener Weise für die einfache Bindung des Äthans abgeleitet habe, und er

$T = k \,.\, \mathrm{Bw} = k\left(5{,}4 \,.\, n - \Sigma w'_{m-1}\right).$ Kalorien.

Kohlenwasserstoff	Formel	Siedep. $t°$	Absoluter Siedep. $T°$	Bw =	5,4 n	$-\Sigma w'_{m-1}$	Konstante
Normales Butan	$CH_3^{w_1'}CH_2^{w_2'}CH_2^{w_2'}CH_3$	+ 1	+274	+46,2	54,0	7,8	k $k = 5{,}931$
Trimethylmethan		−17	+256	+43,16	54,0	10,84	$k = 5{,}931$
Normales Pentan	$CH_3^{w_1'}CH_2^{w_2'}CH_2^{w_3'}CH_2^{w_4'}CH_3$	+38	+311	+55,56	64,8	9,24	k' $k' = 5{,}598$
Tetramethylmethan		+ 9,5	+282,5	+50,46	64,8	14,34	$k' = 5{,}598$

repräsentiert gleichzeitig den Maximalwert der einfachen Kohlenstoffbindung und die sogenannte „kalorische Grundzahl", von welch letzterer sowohl die Wärmewerte der höheren Kohlenstoffbindungen, wie die Verbrennungswärmen des amorphen und des isolierten Kohlenstoffatoms und des Wasserstoffmoleküls bei $k.V$ sowie auch die Bildungs- und Verbrennungswärmen bei $k.V$ des Methans, des Äthans und des Kohlenoxyds Multiple ausmachen.

Offenbar kann die Beziehung:

$$T = k(5{,}4\,.\,n - \Sigma w'_{m-1})$$

ebensogut für die Berechnung des Siedepunktes eines Isomeren verwertet werden, wenn nur die $\Sigma w'$ des fraglichen Kohlenwasserstoffs bekannt ist, aber hier war es ja die Absicht, eben die $\Sigma w'$ zu suchen, um mittels derselben eine Stütze für die Richtigkeit des Wertes 3,6 Kal. zu erhalten, was auch sehr gut gelang.

Durch das oben Berichtete glaube ich mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit gezeigt zu haben:

1. Daß die Beziehung:

$$T = k(5{,}4\,.\,n - \Sigma w'_{m+1})$$

für die Grenzkohlenwasserstoffe gültig, und daß k für Isomere konstant sei.

2. Daß der Maximalwert der einfachen Kohlenstoffbindung $(w'_{m-1}) = 3{,}6$ Kal. sei, sowie

3. daß meine Hypothese, $w'_{m-1} = \frac{7{,}2}{m}$, für die Berechnung der Wärmewerte der abnehmenden einfachen Bindungen der normalen Kohlenstoffkette ebenfalls richtig sei, indem — laut derselben — für das normale Butan:

$$\Sigma w_3' = 3{,}6 + 2{,}4 + 1{,}8 = 7{,}8 \text{ Kal.}$$

und für das normale Pentan:

$$\Sigma w_4' = 3{,}6 + 2{,}4 + 1{,}8 + 1{,}44 = 9{,}24 \text{ Kal.}$$

der Berechnung der Konstanten k und k', sowie — mit Hilfe derselben — der $\Sigma w'$ der betreffenden Isomeren zugrunde gelegt wurden. Und dieses mit sehr gutem Erfolg, wie oben gezeigt wurde.

Einen ausführlichen Bericht über diese neu entdeckte Beziehung zwischen den absoluten Siedetemperaturen (T) und der molekularen Bildungswärme bei $k.V$ der Grenzkohlenwasserstoffe, $Bw = 5{,}4\,n - \Sigma w'_{m-1}$, gedenke ich künftig zu veröffentlichen und behalte mir die weitere Bearbeitung dieses Gebietes vor.

II. Neue Stütze für die Richtigkeit meiner früher[1]) abgeleiteten numerischen Werte der Verbrennungswärmen der höheren Kohlenstoffbindungen:

$$w_2 = +\,32{,}4\ \text{Kal.}, \quad w_3 = +\,61{,}2\ \text{Kal.},$$

sowie des einer Komponenten beider: $w_r = +\,28{,}8$ Kal.

Wie bekannt veröffentlichte A. von Baeyer im Jahre 1885 seine sog. „Spannungstheorie“[2]). Hiernach verursachen die bei der Bildung der doppelten und der dreifachen Kohlenstoffbindung vorausgesetzten Ablenkungen gegen eine gemeinsame Mittelrichtung von im ersten Falle zwei, im letzten Falle drei freien Valenzachsen des tetraedrischen Kohlenstoffatoms eine der Größe der Ablenkung entsprechende „Spannung“ der betreffenden Bindung, wodurch z. B. das Explosionsvermögen des Acetylens und vor allem der Polyacetylene erklärt werden könnte.

Da die vier Valenzrichtungen des Kohlenstofftetraeders miteinander einen Winkel um 109°28′ bilden, so müssen offenbar die verschiedenen Ablenkungen gegen die Mittelrichtung für jede Valenzachse sein:

für die doppelte Kohlenstoffbindung: $\frac{1}{2}(109°28') = 54°44'$, der Spannung $\frac{1}{2}.w_2$ entsprechend,

und für die dreifache Kohlenstoffbindung: $180° - 109°28' = 70°32'$, der Spannung $\frac{1}{3}.w_3$ entsprechend,

der totalen Spannung w_2 entspricht also die totale Ablenkung $2.54° = 108°$

und der totalen Spannung w_3 entspricht also die totale Ablenkung $3.70° = 210°$, wenn nur ganze Grade in Rechnung gezogen werden.

---

[1]) A. a. O. [2]) Ber. 18, 2277 (1885).

Da nun $w_2 = 32{,}4$ Kal. $= w_1' + w_r = 9 . w_1' = 9 . 3{,}6$ Kal. ist, so entspricht w_1' oder 3,6 Kal. Kohlenstoffbindungswärme (Spannung) einer totalen Ablenkung um $\frac{108^0}{9} = 12^0$, d. h. 6^0 per Valenzachse (bei einem und demselben Kohlenstoffatome). Die Ablenkung um die rückständigen $108^0 - 12^0 = 96^0$ entspricht also der Spannung (dem Wärmewerte) $w_r = 28{,}8$ Kal.

Da ferner $w_3 = 61{,}2$ Kal. $= w_1' + 2 . w_r$ ist, und da die Spannung w_1' hier durch eine zusammenwirkende Ablenkung dreier Valenzrichtungen oder -achsen um je 6^0 (man vgl. oben) entsteht, so erfordert die einfache Kohlenstoffbindung des Acetylens für ihr Zustandekommen eine totale Ablenkung um $3 . 6^0 = 18^0$. Die Ablenkung der rückständigen $210^0 - 18^0 = 192^0$ entsprechen also der Spannung $2 . w_r$, d. h. die Ablenkung um $192^0/2 = 96^0$ entspricht der Spannung $1 w_r$, genau wie bei der doppelten Bindung.

Untersuchen wir nun das Verhältnis zwischen der Spannung (dem Wärmewerte) und der entsprechenden Ablenkung, welche die Spannung verursacht hat, so finden wir das Verhältnis:

$$\text{für die doppelte Bindung } b_2\text{: } \frac{32{,}4 \text{ Kal.}}{108^0} = 0{,}3,$$

welches Verhältnis offenbar auch für die Komponenten derselben gültig ist, nämlich:

$$\text{für } w_1'\text{: } \frac{3{,}6 \text{ Kal.}}{12^0} = 0{,}3 \quad \text{und für } w_r\text{: } \frac{28{,}8 \text{ Kal.}}{96^0} = 0{,}3.$$

Damit aber die Kalorienzahl, 61,2, der dreifachen Bindung im Verhältnis zu der entsprechenden totalen Ablenkung um 210^0 ebenfalls das Verhältnis 0,3, wie zu erwarten ist, hat, wäre ein Zuschuß zu der Spannung um 1,8 Kal. erforderlich, wodurch man:

$$\frac{(61{,}2 + 1{,}8) \text{ Kal.}}{210^0} = \frac{63{,}0 \text{ Kal.}}{210^0} = 0{,}3$$

erhalten würde. Wird aber eine solche Korrektur eingeführt, so würde die oben gegebene, sehr einleuchtende Erklärung der Ablenkungs- und Spannungsverhältnisse des Acetylens hinfällig sein. Ich halte deshalb vorläufig an der hier oben zuerst gegebenen Darstellung fest, es der weiteren Forschung über-

lassend, die Aufklärung betr. der differierenden Größe 1,8 Kal. zu schaffen. Indessen glaube ich — trotz der kleinen Unstimmigkeit bei der dreifachen Bindung — den folgenden Satz verteidigen zu können:

Das Verhältnis zwischen der Kohlenbindungswärme (der Spannung) und dem entsprechenden totalen Ablenkungswinkel der Valenzachsen wird durch das Verhältnis 0,3 ausgedrückt, wenn — was bei der doppelten und dreifachen Bindung zutrifft — mehrere als eine Valenzbindung, oder eine Valenzachse jedes Kohlenstoffatoms, bei dem Entstehen der Bindung mitwirken.

Gleichzeitig dürfte ich durch obige Auseinandersetzungen gezeigt haben, daß die Richtigkeit der von mir früher abgeleiteten Wärmewerte der Kohlenstoffbindungen durch das oben dargelegte konstante Verhältnis der Spannungen zu den entsprechenden Valenzablenkungen eine neue, sehr wertvolle Bestätigung gefunden hat.

Thermochemische Studien;

von

Daniel Lagerlöf.

Die Konstitution des Benzols und einiger kondensierter aromatischer Kohlenwasserstoffe, vom thermochemischen Gesichtspunkte aus betrachtet.

Nach A. v. Baeyer ist die Ringbildung diejenige Erscheinung, welche am besten geeignet ist, Auskunft über die Anordnung der Atome im Raume zu geben.[1]) Nimmt man mit van't Hoff an, daß die vier Valenzrichtungen des tetraedrischen Kohlenstoffatoms mit den Geraden zusammenfallen, welche den Mittelpunkt des Tetraeders mit den vier Ecken verbinden, so bilden diese Valenzachsen miteinander Winkel von 109° 28′. Damit nun eine Ringbildung eintritt, ist eine symmetrische Ablenkung zweier Valenzachsen erforderlich, wobei eine Spannung entsteht, deren Größe mit dem Ablenkungswinkel wächst.

Die Ringe der isocyclischen Kohlenwasserstoffe werden als reguläre Polygone betrachtet. Für das Dimethylen (Äthylen), als Ring aufgefaßt, würde die Ablenkung der Valenzachsen zu parallelen Linien je $\frac{1}{2}(109°28') = +54°44'$ sein. Bei dem einfachsten wirklichen Polygon, dem Trimethylen, welches ein gleichseitiges Dreieck bildet, wird der Ablenkungswinkel gleich $\frac{1}{2}(109°28' - 60°) = +24°44'$, für das Tetramethylen, welches ein Quadrat bildet, gleich $\frac{1}{2}(109°28' - 90°) = +9°44'$, für das Pentamethylen (Eckwinkel 108°) gleich $\frac{1}{2}(109°28' - 108°) = 0°44'$, alles unter der Voraussetzung, daß die Zentren der ringbildenden Kohlenstoffatome sämtlich in einer Ebene liegen.

---

[1]) Ber. 18, 2277 (1885).

Für einen planen Ring von n Kohlenstoffatomen würde die Ablenkung gleich $\frac{180^\circ}{n} - 35^\circ 16'$ sein.

Nun hat sich durch das Experiment erwiesen, daß der Gedanke v. Baeyers in seinen Grundzügen richtig ist. Äthylen (Dimethylen), das die größte Ablenkung ($+54^\circ 44'$) hat, addiert leicht Bromwasserstoff, Chlor, Brom und sogar Jod, das Trimethylen ($+24^\circ 44'$) addiert Bromwasserstoff und Brom (weniger leicht), aber nicht Jod; Kaliumpermanganat wird von Äthylen momentan entfärbt, nicht aber von Trimethylen. Tetramethylen und Pentamethylen sind ohne Einwirkung auf alle genannten Reagentien; sie haben also kleinere Spannungen als Äthylen und Trimethylen und sind beständiger. Umgekehrt werden ihre Ringe leichter geschlossen. Am leichtesten entsteht und am stabilsten ist der Pentamethylenring, dessen Ablenkung nur je $+0^\circ 44'$ ist.

Somit ist also alles in bester Übereinstimmung mit der v. Baeyerschen Spannungstheorie: je größere positive Ablenkung, desto größere Spannung, um so schwierigere Ringschließung und desto kleinere Beständigkeit des Ringes und umgekehrt. — Vom 5-Ring, dem Pentamethylen, mit kleiner, positiver Ablenkung gelangen wir zum 6-Ring, dem Hexamethylen, mit mäßiger, negativer Ablenkung ($-5^\circ 16'$), zum 7-Ring, dem Heptamethylen ($-9^\circ 33'$) und zum 8-Ring, dem Octomethylen ($-12^\circ 46'$). Der Schließung des letzteren Ringes steht indessen so außerordentlich großer Widerstand entgegen, daß das Octomethylen nur spurenweise hat gebildet werden können (Perkin jun.). Ja, schon die 7-Ringschließung ist sehr schwer, und die 6-Ringschließung erfolgt bedeutend träger als die des 5-Ringes.

Der Grad des Widerstanndes gegen die Ringschließung wächst also mit der numerischen Größe der Ablenkung bei Ringen mit negativer ebenso wie bei Ringen mit positiver Ablenkung, aber der Widerstand wächst viel schneller bei der negativen Ablenkung; es muß also irgend ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Arten von Ringen bestehen.

Das Pentamethylen ($+0^\circ 44'$), wird, wie gesagt, am leichtesten gebildet, bedeutend leichter als das Hexamethylen

(−5° 16′), wie Haworth und Perkin jun.[1]) gezeigt haben. Mit Natriummalonsäureester erhielten sie nämlich aus Tetra- bzw. aus Pentamethylenbromid Pentamethylendicarbonsäureester in quantitativer Ausbeute, das entsprechende Hexamethylenderivat dagegen in nur geringer Menge. Und doch ist bei dem Hexamethylen der Ablenkungswinkel (−5° 16′) nicht groß, ja numerisch kleiner als z. B. beim Tetramethylen (+9° 44′), dessen Ring also gemäß der gewöhnlichen Deutung der Spannungstheorie schwieriger geschlossen werden sollte, tatsächlich aber leichter als der Hexamethylenring erhalten wird.

Weiter wird, wie schon erwähnt, der Heptamethylenring (−9° 33′) sehr schwierig, dagegen der Tetramethylenring (+9° 44′) verhältnismäßig leicht geschlossen, obgleich beide fast dieselbe numerische Ablenkung haben. Und endlich wird der Octomethylenring nur außerordentlich schwer gebildet (nur spurenweise), obgleich dessen Ablenkungswinkel (−12° 46′) numerisch nur ungefähr halb so groß ist, wie derjenige des Trimethylenringes (+24° 44′), welch letzterer doch nach den Beobachtungen von A. Freund[2]) und Gustavson[3]) leicht geschlossen wird.

Diese und andere scheinbaren Widersprüche veranlaßten Perkin jun. zu dem Urteil[4]), „daß die Spannungstheorie genauer ist und der Wahrheit näher kommt in bezug auf die positiven Spannungswinkel, also beim Äthylen, Trimethylen, Tetramethylen und Pentamethylen, als in bezug auf die Beständigkeit von Kohlenstoffringen, für welche ein negativer Spannungswinkel in Frage kommt, wie dies beim Hexamethylen, Heptamethylen, Octomethylen usw. der Fall ist.“ —

Wo liegt nun der Grund zu dieser scheinbar geringeren Genauigkeit der „Spannungstheorie“ in bezug auf die negativen Ablenkungen? Meines Erachtens haben wir diese Ursache nicht bei dem Naturgesetz zu suchen, das zweifels-

---

[1]) Ber. 26, 2249—2250 (1893). Vgl. auch Meyer-Jacobson, Lehrbuch der organ. Chemie II, I, 6 (1902).

[2]) Dies. Journ. [2] 26, 367 (1882).

[3]) Dies. Journ. [2] 36, 300 (1887); Ber. 23c, 768 (1890).

[4]) Ber. 35, 2105 (1902); vgl. auch Aschan, Chemie der alicyclischen Verbindungen, S. 29 (1905).

ohne hinter der Spannungstheorie liegt[1]), sondern in unserer eigenen, einseitigen Deutung derselben und der Vernachlässigung des thermochemischen Gesichtspunktes. Die Kohlenstoffringe Äthylen, Trimethylen, Tetramethylen und Pentamethylen sind alle Träger einer größeren oder kleineren Energiemenge (Spannung), mit deren Abnahme die Beständigkeit des Ringes wächst. Bei diesen Ringen wird eine positive Ablenkung angenommen, und das Resultat wird eine positive Behaltung von Energie sein, ein Energievorrat, der auf chemischem Wege mehr oder weniger leicht durch additive Reaktionen, Schließung des nächst größeren Ringes usw. ausgelöst wird, und der in seinem vollen Maße als freie Wärme bei der vollständigen Verbrennung der betreffenden Ringe entwickelt wird. Das Äthylen, Trimethylen, Tetramethylen und Pentamethylen sind also endothermische Verbindungen, weil dieselben ausschließlich endothermische Kohlenstoffringe bzw. Kohlenstoffbindungen enthalten.

Wenn nun aber durch positive Ablenkungen endothermische Kohlenstoffringe entstehen, so dürfen wir wohl weiter annehmen, daß die entgegengesetzte Art der Ablenkung auch zu der in thermochemischer Hinsicht entgegengesetzten Art von Kohlenstoffringen führen wird, d. h.:

durch negative Ablenkungen entstehen exothermische Ringe,

wenn überhaupt ein planer Ring entsteht. Eine solche Annahme scheint von anderer Seite bisher noch nicht gemacht worden zu sein.[2])

Hiermit hängt zusammen, daß in der Regel bei der Diskussion der Spannungstheorie die Ablenkungswinkel mehr wie arithmetische Zahlenwerte als wie algebraische Quantitäten betrachtet worden sind; die Vorzeichen sind freilich immer angegeben worden, aber ohne ihnen eine weitere Bedeutung zuzuschreiben. Man begnügte sich damit zu sagen:

---

[1]) Das Gegenteil wird von Aschan vermutet; a. a. O. S. 30.

[2]) Vgl. jedoch Friedrich Goose, „Die Beziehungen der Benzolderivate zu den Verbindungen der Fettreihe", Ahrens' Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, III. Band (1899), S. 8 Anm. 2 (betr. des 7-Ringes).

„Die Ablenkung erfolgt hier nach der anderen Seite hin," als man zu der negativen Ablenkung $-5^0\,16'$ des 6-Ringes gelangte, ob aber dies „nach der anderen Seite hin" event. von irgend welcher tief einschneidender Änderung im Charakter der Kohlenstoffbindung bzw. des Kohlenstoffringes begleitet ist, wurde, wenn überhaupt, vom stereochemischen, nicht aber vom thermochemischen Gesichtspunkte aus erörtert.

In Meyer-Jacobsons ausgezeichnetem „Lehrbuch der organischen Chemie" II, I, S. 5 (1902), heißt es: „Bei weiter wachsender Gliederzahl (n) wächst auch der Ablenkungswinkel $\left(\alpha = \frac{180^0}{n} - 35^0\,16'\right)$ stetig und würde z. B. für den gesättigten Ring von 20 Kohlenstoffatomen den Betrag $-26^0\,16'$ erreichen. Je größer der Ablenkungswinkel ist, um so stärker sollte die Spannung im geschlossenen Ring sein; um so schwerer sollte er sich demgemäß schließen, um so leichter sprengen lassen."[1]) Letzteres betr. der leichteren Sprengung gilt nun meiner Auffassung nach nur für positive (entsprechend endothermischen), aber nicht für negative Ablenkungen (entsprechend exothermischen Kohlenstoffbindungen). Die exothermischen Ringe müssen vielmehr umgekehrt desto weniger leicht gesprengt werden, je numerisch größer der Ablenkungswinkel ist.

Die neue Annahme exothermischer Kohlenstoffbindungen in ebenen 6-Ringen führt zu zwei wichtigen Ergebnissen: Einmal wird dadurch die v. Baeyersche Spannungstheorie in ihrer Anwendbarkeit erweitert, dann aber liefert sie uns auch den Schlüssel zur Lösung des Benzolproblems.

Daß das Hexamethylen tatsächlich ein ebener, also exothermischer Ring sei, scheint mir zurzeit, auf Grund dessen hoher Verbrennungswärme und auch zufolge rein mechanischer Gesichtspunkte, schwierig zu behaupten. Dagegen unterliegt es keinem Zweifel, daß der Benzolring ein ebener, exothermischer Ring ist, und ich werde im folgenden den thermochemischen Beweis für diese meine Auffassung liefern. Außer der Konstitution des Benzols werde ich dabei auch die Konstitution der kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffe Naphtalin, Phenanthren und Anthracen erörtern.

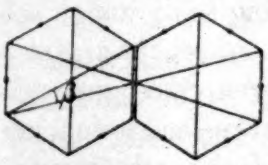
---

[1]) Von dem Verfasser gesperrt gedruckt.

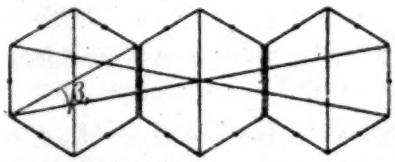
Im Benzol sind sechs exothermische Ring- und drei endothermische Parabindungen anzunehmen, entsprechend der Formel von Claus; die Pfeile sollen den nach innen gerichteten Druck im Mittelpunkte jeder exothermischen Bindungslinie markieren.

3 Parabindungen,
6 exothermische Ringbindungen.

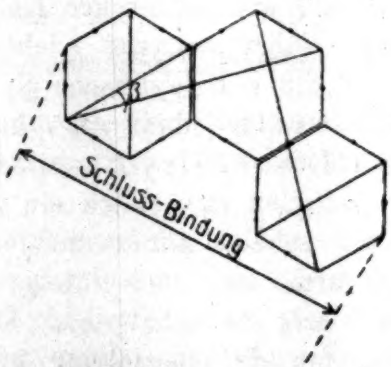
Für das Naphtalin, das Phenanthren und das Anthracen schlage ich folgende Formeln vor:



1 Doppelbindung,
2 Parabindungen (innere),
2 Querbindungen,
10 exotherm. Ringbindungen.



2 Doppelbindungen,
3 Parabindungen (innere),
2 Querbindungen,
14 exotherm. Ringbindungen.



$\beta = 13^\circ 54'$ [1])
$\beta_1 = 19^\circ\ 6'$

2 Doppelbindungen,
2 Parabindungen (innere),
2 Querbindungen,
1 Schlußbindung,
14 exothermische Ringbindungen.

---

[1]) Wegen der Ablenkung der Querbindungen aus der diagonalen (para-) Valenzachsenebene bringe ich für die Querbindungen eine Cosinus-Korrektur als Faktor an, also bei Naphtalin und Phenanthren: $\cos 13^\circ 54' = 0{,}97$, bei Anthracen: $\cos 19^\circ 6' = 0{,}945$.

Alle Parabindungen (in den vier Kohlenwasserstoffen) sowie die beiden Querbindungen im Naphtalin und im Phenanthren haben, jede Gruppe für sich, dieselbe Länge und denselben Wärmewert in kg-Kal. Die exothermischen Bindungen der Umrisse sind überall gleichwertig.

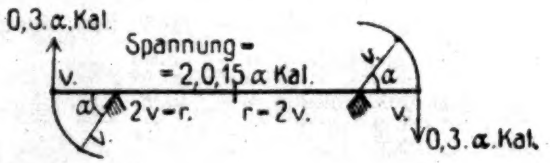
Durch Vergleichung der früher von mir abgeleiteten Wärmewerte der Kohlenstoffbindungen mit den entsprechenden Ablenkungen in ganzen Graden (ohne Minuten) erhielt ich das Verhältnis 0,3, das ich das „kalorigone" Verhältnis nenne, weil man bei dessen Berechnung von Kalorienzahl zu Ablenkungswinkel geht. Da man indessen im Gegenteil gewöhnlich von Ablenkungswinkel zu Kalorienzahl vorzugehen hat, so benutze ich das Verhältnis 0,3 als Faktor und nenne denselben den „gonokalorischen" Faktor. Beispiel:

$$\frac{32{,}4 \text{ Kal.}}{108^\circ} = 0{,}3; \quad 2 \,.\, 0{,}3 \,.\, (-5^\circ 16') = -\,3{,}16^{1}) \text{ Kal.}$$

gleich dem Wärmewert einer exothermischen Ringbindung im Benzol, im Naphtalin usw.

Die Valenzachsenlänge nenne ich v und nehme einfache Additivität an bezüglich des Wärmewertes einer Bindung im Verhältnis zu den zwei gleichen Wärmewerten (tangentiell gedacht) in den Endpunkten der zwei Valenzachsen (für die inneren Bindungen nach außen gerichtet).

Für die Berechnung der Spannungen im Mittelpunkte der Bindungslinie aus den tangentiellen Spannungen in den Endpunkten der nächstliegenden Valenzachsen habe ich das Prinzip der zweiarmigen Hebelstange als gültig gefunden, also z. B. für die Parabindung des Benzols:



[1]) Eine Valenzachsenablenkung von $\pm\, g^\circ m'$ $\left(= \left(g + \frac{m}{60}\right)^\circ\right)$ entspricht $\pm \left(0{,}3 \times g + \frac{m/2}{100}\right)$ Kal. Die Ablenkung ist positiv, wenn der Valenzwinkel durch die Ablenkung numerisch verkleinert, negativ, wenn der Valenzwinkel durch die Ablenkung numerisch vergrößert wird.

Da im Benzol (hypothesenfrei)

$$\alpha = \tfrac{1}{2}.(109^\circ 28') = + 54^\circ 44'$$

ist, so wird der Wärmewert der Parabindung gleich

$$2.\tfrac{1}{2}.0{,}3\,(54^\circ 44') = + \mathbf{16{,}42\ Kal.},$$

wenn keine Zwangsablenkung (vgl. S. 43) angenommen wird.

Aus der Verbrennungsgleichung bei konstantem Druck:

$$f\,C_m H_n = \Sigma w + \text{red.}\,f,$$

worin $\text{red.}\,f = 97{,}2\,m + 28{,}8\,n + (n/2 + 2) \times 0{,}29$

ist, und deren Werte in einer Tabelle ausgerechnet sich vorfinden, erhält man die *f* Benzol folgendermaßen:

Berechnung ohne Rücksicht auf „Zwangsablenkung“ (vgl. S. 43):

(Beispiel). Ber. *f* Benzol:

6 Ringbindungen = 6 . (− 3,16) =	− 18,96 Kal.
3 Parabindungen = 3 . (+16,42) =	+ 49,26 „
Tot. Σw =	+ 30,30 Kal.
Red. *f* (aus Tab.) =	+ 757,45 „
Ber. *f* Benzol (gasf.) =	787,75 Kal.
− *w* Dampf =	− 7,20 „
Ber. *f* Benzol (fl.) =	780,55 Kal.

Exp. *f* Benzol =

799,9	Th. (zu hoch), gasf.
785,1	B. gasf.
788,0	St., Ro., H., gasf.
779,7	St, Kl., La., fl.
780,3	St., Ro., H., fl.
783,3	Ri., Je., fl. (?)
781,7	Roth, unv. fl.
784,1	B. Thermochimie II, gasf.

(Beispiel). Ber. *f* Toluol (gasf.).

Tot. Σw des Benzols =	+ 30,30 Kal. (man vergl. oben)
1 . CH_3-Bindung =	+ 3,60 „
Tot. Σw des Toluols =	+ 33,90 Kal.
+ Red. *f* C_7H_8 (Tab.) =	+ 912,54 „
Ber. *f* Toluol =	946,44 Kal. (gasf.)
− *w* Dampf =	− 7,70 „
Ber. *f* Toluol =	938,74 Kal.

Exp. *f* Toluol (fl.) =

934,4	St, Ro., H (4)
934,6	Roth, unv.
939,2	Schmdl.

Wenn man bei der Berechnung der Verbrennungswärme des Benzols und des Toluols die „Zwangsablenkung" der äußeren Paravalenzachsen berücksichtigt, so erhält man:

Ber. *f* Benzol (gasf.) = 783,01 und Ber. *f* Toluol (fl.) = 934,0 Kal.,

nachdem je 4,74 Kal. abgezogen worden sind.

Als ich vor etwa 11 Jahren mit der Berechnung der Verbrennungswärme des Benzols usw. beschäftigt war, kannte ich nur die Werte von Berthelot 784,1 (gasf.) und Stohmann 779,7 (fl.), den von Thomsen 799,9 (gasf.) betrachtete ich als fehlerhaft. Bei meinen Berechnungen der Wärmetönungen der Kohlenstoffbindungen bemerkte ich bald, daß die Σw der Parabindungen um 3—4 Kal. zu hoch wurde. Die Verbrennungswärme, *f*, wurde etwa 787—788 Kal. anstatt 783—784 Kal. Ich kam zu dem Schlusse, daß der äußere Valenzwinkel, $+54^0 44'$, zu groß war, daß er möglicherweise um den Betrag der exothermischen Ringvalenzablenkung ($-5^0 16'$) zu vermindern sei: $54^0 44' - 5^0 16' = 49^0 28' = 2 . 24^0 44'$ (vgl. das Trimethylen). D. h., ich nahm eine endothermische „Zwangsablenkung" an bei dem äußeren Valenzpaare, ehe die Bindung der einen Valenz eintrat. Nun macht eine Ablenkung von $+5^0 16'$ bei den drei Parabindungen den Betrag:

$$3[2 . \tfrac{1}{2} . 0{,}3(+5^0 16')] = +3 . 1{,}58 = +\mathbf{4{,}74\ Kal.}$$

aus, und mit diesem Abzug stimmte die ber. *f* mit Berthelots Wert gut überein. Ich rechnete dann ausschließlich mit dieser „Zwangsablenkung" und bekam gute Werte, auch für Toluol, Mesitylen und später auch für die kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffe. Die „Zwangsablenkung" bot zugleich eine Erklärung für die größere Reaktivität der sechs Benzolwasserstoffatome. Weitere Folgerungen zog ich damals nicht. Erst in den letzten Jahren habe ich die „Zwangsablenkung" auch vom stereochemischen Gesichtspunkte aus näher betrachtet und schloß so zunächst, daß umgekehrt wie beim Benzol beim Äthylen die zwei äußeren Valenzpaare stark exothermisch abgelenkt seien. Diese Vorstellung steht nun mit der bekannten Unfähigkeit des Halogenatoms der Vinylhalogenide zu doppelten Umsetzungen in bestem Einklang. Ein gleiches muß aber auch für das Trimethylen gelten, wenn auch entsprechend der

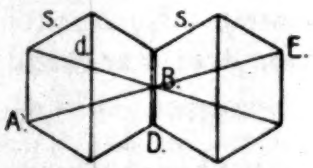
kleineren Ablenkung der Valenzen (24° statt beim Äthylen 54°) in geringerem Grade. Nun ist in der Tat z. B. das Dichlortrimethylen nach den Beobachtungen von Gustavson[1]) eine sehr beständige Verbindung, die von Zinkstaub und Alkohol nicht angegriffen wird und selbst bei längerem Erhitzen mit Natrium auf 140° noch keine Veränderung erleidet. Vermutlich dürfte die neue Zwangsablenkungshypothese sich auch zur Erklärung anderer bisher rätselhafter Reaktionserscheinungen als fruchtbar erweisen.

Neue Ableitung

der Σ innere Bindungen und der Verbrennungswärme, f, bei konstantem Druck der Kohlenwasserstoffe Naphtalin, Phenanthren und Anthracen unter der Annahme exothermischer Kohlenringe (Umrisse).

1. Naphtalin, $C_{10}H_8$.

Geometrisches:



Diam. $d = 2s\,(= 2r) = 4v$ (v = Länge der Valenzachse).

$$d^2 = \overline{AD}^2 + s^2 = \overline{AB}^2 - \frac{s^2}{4} + s^2 = \overline{AB}^2 + \frac{3s^2}{4};$$

d^2 ist aber gleich $4s^2$ und $\sqrt{13} = 3{,}60551$.

$$AB = \frac{s}{2}\sqrt{13} = \frac{d}{4}\sqrt{13} = 0{,}9\,d;$$

$\boldsymbol{AE = 1{,}8\,d}$ = der Länge der Quer- (oder $\beta\beta$-)Bindung.

Cos.-Korrektur = cos 13° 54′ = **0,97** (vgl. S. 40 Anm.).

Thermochemisches:

Nun ist a) Ohne Zwangsablenkung ($\alpha = 54°\,44'$):

$$w_d = w_{\text{Para}} = 2\,[\tfrac{1}{2} \times 0{,}3\,(+\,54°\,44')] = +\,\mathbf{16{,}42\ Kal.}$$

$$w_{\beta\beta} = w_{\text{Querb.}} = \frac{+\,16{,}42}{1{,}8} \times 0{,}97^*) = +\,\mathbf{8{,}85\ Kal.}$$

*) Cos.-Korrektur (vgl. oben).

---

[1]) Dies. Journ. [2] 42, 497 (1890).

b) **Mit Zwangsablenkung** ($\alpha = 54°44' - 5°16' = 49°28'$):

$w_d = w_{Para} = 2\,[\frac{1}{2} \times 0{,}3\,(+\,49°28')] = +\,14{,}84$ **Kal.**

$w_{\beta\beta} = w_{Querb.} = \frac{+\,14{,}84}{1{,}8} \times 0{,}97^*) = +\,8.-$ **Kal.**

*) Cos.-Korrektur (vgl. oben).

Ber. *f* Naphtalin:

Ohne Zwangsablenkung:	**Kal.**	**Mit Zwangsablenkung:**	**Kal.**
1 Doppelb. = $[4 \times 0{,}15\,(+54°44')]$ =	+ 32,84	=	+ 29,68
2 Parabindungen zu +16,42 =	+ 32,84		+ 29,68
2 Querbindungen zu + 8,85 =	+ 17,70	zu 8.–	+ 16.–
Σ innere Bindungen =	+ 83,38	=	+ 75,36
+ 10 exoth. Ringb. zu – 3,16 =	– 31,60	zu –3,16 =	– 31,60
Totale Σw =	+ 51,78	=	+ 43,76
+ red. *f* $C_{10}H_8$ (aus Tab.) =	+1204,14	=	+1204,14
Ber. *f* (gasf.) =	1255,92	=	1247,90
$- w_{Aggr.}$ =	– 14,69*)	=	– 14,69*)
Ber. *f* (kryst.) =	1241,23	=	1233,21

*) w_{Dampf} = 10,09 Kal. (exp.)
$w_{Schmelze}$ = 4,60 (= 2 × die des Benzols)
$w_{Aggr.}$ = 14,69 Kal.

Ältere exp. *f* Naphtalin, jetzt von Roth verworfen (bei konstantem Druck):

1241,8 (B.)	1237,0 (Recoura)
1241,2 (B. und St.)	1235,5 (Ders., b)

Exp. *f* Naphtalin laut Landolt-Börnstein-Roth (1912):

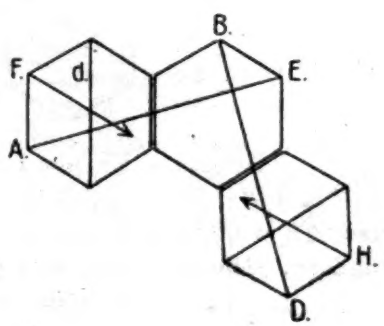
1234,2 St., Kl., La.	1233,6 Wr.	1235,7 Fi., Wr.
1231,8 Dieselben	1234,5 Ler.	1236,1 Roth.

2. Phenanthren, $C_{14}H_{10}$.

Geometrisches:

Querbindung ($\beta\beta$-) $AE = BD$ = der Querbind. des Naphtalins = $1{,}8\,d$.

Schlußbindung $FH = 2{,}5\,d$; Cos.-Korr. = $\cos 13°54' = 0{,}97$, wie bei dem Naphtalin.



Thermochemisches:

a) Ohne Zwangsablenkung: $\alpha = 54°44'$:

$w_{Para} = +16{,}42$ Kal.
$w_{Querb.} = +8{,}85$ „ , wie bei dem Naphtalin ohne Zwangsablenkung.

$w_{Schlußb.} = \frac{+16{,}42}{2{,}5} = +6{,}57$ Kal.;
$w_2 = +32{,}84$ Kal.

b) Mit Zwangsablenkung: $\alpha = 54°44' - 5°16' = 49°28'$:

$w_{Para} = +14{,}84$ Kal.
$w_2 = +29{,}68$ „
$w_{Querb.} = +8.-$ „ , wie bei dem Naphtalin mit Zwangsablenkung.

$w_{Schlußb.} = \frac{+14{,}84}{2{,}5} = +5{,}94$ Kal.

Ber. *f* Phenanthren:

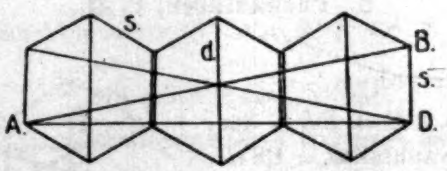
Ohne Zwangsablenkung:		Kal.	Mit Zwangsablenkung:	Kal.
2 Doppelbindungen zu	32,84	= + 65,68	zu 29,68 =	59,36
2 Parabindungen zu	16,42	= + 32,84	zu 14,84 =	29,68
2 Querbindungen zu	8,85	= + 17,70	zu 8.–	16.–
1 Schlußbindung		= + 6,57	=	5,94
Σ innere Bindungen		= + 122,79	=	110,98
+ 14 Ringbindgn. zu	− 3,16	= − 44,24	zu − 3,16 = −	44,24
Totale Σ*w*		= + 78,55	= +	66,74
+ red. *f* $C_{14}H_{10}$ (aus Tab.)		= + 1650,83	= +	1650,83
Ber. *f* Phenanthren (gasf.)		= 1729,38	=	1717,57
− $w_{Aggr.}$		= − 18,19*)	= −	18,19*)
Ber. *f* Phenanthren (kryst.)		= 1711,19	=	1699,38

Nach Landolt-Börnstein-Roth (1912) (bei konstantem Druck):
Exp. *f* Phenanthren
= 1694,2 Kal. St., Kl., La.
= 1701,2 „ B., Vi.

*) $w_{Schmelze} = 5{,}60$ Kal.
$w_{Dampf} = 12{,}59$ „
$w_{Aggr.} = 18{,}19$ Kal.

3. Anthracen, $C_{14}H_{10}$.

Geometrisches:



$d = 2s\,(= 2r) = 4v$ (v = der Länge der Valenzachse)
$\overline{AB}^2 = \overline{AD}^2 + s^2$; $\frac{1}{2}AD$ ist aber $= \sqrt{d^2 - s^2} = s\sqrt{3}$; $AD = 3s\sqrt{3}$; und $AB = \sqrt{27s^2 + s^2} = 2s\sqrt{7} = d\sqrt{7}\,(= 2{,}65\,d)$ = der Länge der Querbindung. Die Cos.-Korrektur der Querbindungen (vgl. S. 40 Anm.):
$= \cos 19°6' = 0{,}945$.

Thermochemisches:

a) Ohne Zwangsablenkung: $\alpha = +54°44'$:

$w_{Para} = 2\left[\frac{1}{2} \times 0{,}3\,(+54°44')\right] = +16{,}42$ **Kal.**

$w_2 = 2 \times 0{,}3\,(54°44') = +32{,}84$ **Kal.**

$$w_{Querb.} = +\frac{16{,}42}{\sqrt{7}} \times \cos 19°6' = +5{,}86 \text{ Kal.}$$

b) Mit Zwangsablenkung: $\alpha = 54°44' - 5°16' = 49°28'$:

$w_{Para} = 2\left[\frac{1}{2} \times 0{,}3\,(+49°28')\right] = +14{,}84$ **Kal.**

$w_2 = 2 \times 0{,}3\,(49°28') = 29{,}68$ **Kal.**

$$w_{Querb.} = \frac{14{,}84}{\sqrt{7}} \times \cos 19°6' = +5{,}30 \text{ Kal.}$$

Ber. *f* Anthracen:

Ohne Zwangsablenkung:		Kal.	Mit Zwangsablenkung:	Kal.
2 Doppelbindungen zu	32,84 =	65,68	zu 29,68 = +	59,36
3 Parabindungen zu	16,42 =	49,26	zu 14,84 = +	44,52
2 Querbindungen zu	5,86 =	11,72	zu 5,30 = +	10.60
Σ innere Bindungen =		126,66	= +	114,48
+ 14 exoth. Ringb. zu	− 3,16 = −	44,24	= −	44,24
Totale Σw =	+	82,42	= +	70,24
+ red. *f* $C_{14}H_{10}$ (aus Tab.) =	+	1650,83	= +	1650,83
Ber. *f* Anthracen (gasf.) =		1733,25	=	1721,07
− $w_{Aggr.}$ (annäherungsw.) =	−	17,50	= −	17,50
Ber. *f* Anthracen (kryst.) =		1715,75	=	1703,57

Exp. *f* Anthracen nach Landolt-Börnstein-Roth (1912) (feste Form, konstanter Druck):

= 1695,1 St., Kl., La.; = 1700,4 Weig.; = 1708,4 B., Vi.

Zusammenstellung:

Ber. Verbrennungswärme	Kalorien: Ohne Zwangsablenkg.	Kalorien: Mit Zwangsablenkg.	Differenz Kal.	Exp. Verbrennungswärme Kalorien
Benzol (fl.)	780,55	775,81	4,74	784,1; 788,0 (gasf.); Flüssig: 779,7; 780,3; 783,3; 781,7
Toluol (fl.)	938,74	934,00	4,74	Flüssig: 934,4; 934,6; 939,2
Naphtalin (kryst.)	1241,23	1233,21	8,02	Feste Form: 1234,2; 1235,7; 1231,8; 1236,8; 1233,6; 1234,5
Phenanthren (kryst.)	1711,19	1699,38	11,81	Feste Form: 1694,2; 1701,2
Anthracen (kryst.)	1715,75	1703,57	12,18	„ „ : 1695,1; 1700,4 1708,4

Tabelle, die sog. „reduzierte" Verbrennungswärme, red. $f\,C_mH_n$ bei k
von 1 bis 18 entha

$n =$	(6) 2	(8) 4	(1) 6	(3) 8	(5) 10	(7) 12	(9) 14	(2) 16	(4) 18
$m =$									
	155,09 + 0,58								
1	= 155,67	213,56							
2	252,87	310,76	368,65						
3		407,96	465,85	523,74					
4			563,05	620,94	678,83				
5			660,25	718,14	776,03	833,92			
6			757,45	815,34	873,23	931,12	989,01		
7				912,54	970,43	1028,32	1086,21	1144,10	
8				1009,74	1067,63	1125,52	1183,41	1241,30	1299,19
9				1106,94	1164,83	1222,72	1280,61	1338,50	1396,39
10				1204,14	1262,03	1319,92	1377,81	1435,70	1493,59
11					1359,23	1417,12	1475,01	1532,90	1590,79
12					1456,43	1514,32	1572,21	1630,10	1687,99
13					1553,63	1611,52	1669,41	1727,30	1785,19
14					1650,83	1708,72	1766,61	1824,50	1882,39
15					1748,03	1805,92	1863,81	1921,70	1979,59
16					1845,23	1903,12	1961,01	2018,90	2076,79
17					1942,43	2000,32	2058,21	2116,10	2173,99
18					2039,63	2097,52	2155,41	2213,30	2271,19

Man hat [vgl. dies. Journ. [2] **70**, 542, Kap. 20 (1904)] bei Gasform und bei konstantem Druck: Die Verbrennungswärme

$$f\,C_mH_n = \text{red.}\,f\,C_mH_n + \Sigma w\,,$$

worin

$$\text{red.}\,f\,C_mH_n = 97{,}2\,m + 28{,}8\,n + (n/2 + 2)\,0{,}29$$

und Σw gleich der Wärmesumme der Kohlenstoffbindungen ist. Weiter hat man sich klar zu machen, daß

die Horizontaldifferenz $= 2\,f\,H_2\,k.\,Dr.$ = 57,89 Kal.
die Vertikaldifferenz $= f\,C$ = 97,20 „

und also die Diagonal-(Homolog-)Differenz $= f\,CH_2\,k.\,Dr.$ = 155,09 Kal.

bei konstantem Druck der Kohlenwasserstoffe C_mH_n für m-Werte enthaltend.

(4) 18	(6) 20	(8) 22	(1) 24	(3) 26	(5) 28	(7) 30	(9) 32	(2) 34	(4) 36
1299,19									
1396,39	1454,28								
1493,59	1551,48	1609,37							
1590,79	1648,68	1706,57	1764,46						
1687,99	1745,88	1803,77	1861,66	1919,55					
1785,19	1843,08	1900,97	1958,86	2016,75	2074,64				
1882,39	1940,28	1998,17	2056,06	2113,95	2171,84	2229,73			
1979,59	2037,48	2095,97	2153,26	2211,15	2269,04	2326,93	2384,82		
2076,79	2134,68	2192,37	2250,46	2308,35	2366,24	2424,13	2482,02	2539,91	
2173,99	2231,88	2289,77	2347,66	2405,55	2463,44	2521,33	2579,22	2637,11	2695,00
2271,19	2329,08	2386,97	2444,86	2502,75	2560,64	2618,53	2676,42	2734,31	2792,20

ist. — Durch die Anwendung dieser Beziehungen kann man die Tabelle nach Belieben leicht fortsetzen. Wenn man unter der Bezeichnung „ezz." die einzifferige Ziffersumme versteht, so existiert zwischen den Tabellenzahlen (k) und der Anzahl der entsprechenden Wasserstoffatome (n) die Beziehung: $^{ezz.}k = {}^{ezz.}(n + 4)$, durch welche die Kontrolle der richtigen Rechnung gemacht wurde. Jede Vertikalkolonne hat also ihre einzifferige Ziffersumme in der Tabelle mit aufgenommen.

Drottningholm, April 1917.

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

CXVII. Zur Kenntnis der Betaine und der Halogenalkylate;

von

R. Frh. von Walther und **Albert B. Weinhagen.**[1])

Vorliegende Arbeit beschäftigt sich vornehmlich mit der Klasse der Betainsalze, welche durch Addition von halogenisierten Säuren und deren Ester an tertiäre Amine entstehen. Insbesondere wurde hier versucht, die Phenylchloressigsäure an verschiedene heterocyclische Basen vom Typus des Pyridins und des Chinolins zu addieren. Hierbei ergaben sich nun hinsichtlich der Reaktionsfähigkeit einige bemerkenswerte Beabachtungen, von welchen hier einige charakteristische kurz zusammengefaßt werden sollen. Obwohl z. B. das Chinolin die Phenylchloressigsäure in normaler Weise addierte, konnte beim Chinaldin keine Addition erzielt werden. Das Pyridin hingegen addierte die Phenylchloressigsäure wiederum, wobei dann sekundär Kohlensäureabspaltung stattfand und somit Benzylpyridiniumchlorid gebildet wurde. In Parallele mit Chinaldin wurden nun α-Picolin und das symmetrische Collidin (2,4,6-Collidin) untersucht. Das α-Picolin addierte die Phenylchloressigsäure, allerdings unter Kohlensäureabspaltung, während das s-Collidin keine Addition zuließ, sondern trotz absoluter Trockenheit salzsaures Collidin ergab, indem es die Elemente der Salzsäure an sich riß. Die hierbei aller Wahrscheinlichkeit nach entstandene Stilbendicarbonsäure konnte nicht einwandfrei nachgewiesen werden.

Diese verschiedenartigen Verhalten regen unter anderem zu folgender Ausführung an: Das Versagen beim Chinaldin wird auf sterischer Hinderung beruhen, da die beiden Ortho-

[1]) Vgl. hierzu A. B. Weinhagen, Dissertation. Dresden 1915.

stellungen besetzt sind. Die einseitige Besetzung, wie beim α-Picolin, ergibt keine sterische Hemmung. Beim s-Collidin liegen die sterischen Verhältnisse wieder wie beim Chinaldin, und es kommt keine Addition zustande. Auffallend war jedoch die Bildung von salzsaurem Collidin. Seine Gleichgewichtskonstante[1]) ist 287, d. h. ungefähr das 123fache der des Pyridins:

Anilin	1,00	Chinaldin	5,31
Chinolin	1,66	α-Picolin	10,70
Pyridin	2,32	s-Collidin	287,00

Somit scheint es möglich, daß das Collidin entsprechend seiner relativen Stärke als Base die Elemente der Salzsäure aus der Phenylchloressigsäure für sich zur Absättigung beansprucht. Die Tatsache, daß bei einigen der angewandten Basen aus den intermediär entstandenen Betainchloriden sekundär Kohlensäure abgespalten wird, hängt vielleicht ebenfalls mit diesen Basizitätsverhältnissen zusammen. Die Annahme, daß sterische Hinderung bei Chinaldin und Collidin die Addition verhinderte, findet eine weitere Stütze in der Tatsache, daß bei den Additionsversuchen mit Nitrobenzylchloriden die diorthosubstituierten Basen wiederum keine Addition zuließen.

Betreffs aller im folgenden beschriebenen Additionsversuche sei vermerkt, daß jeweils die Phenylchloressigsäure oder andere Halogenverbindung in einem geringen Überschuß der in Betracht kommenden Base gelöst wurde, und die Komponenten sodann 2—3 Stunden unter Ausschluß aller Feuchtigkeit zusammen auf dem Wasserbade erhitzt wurden. Nach beendigter Reaktion wurde in allen Fällen, wo keine Ausscheidung des Reaktionsproduktes stattfand, sodann der Überschuß an Base durch Wasserdampf entfernt und die entstandenen Additionsprodukte in der Form von Doppelsalzen usw. isoliert.

Phenylchloressigsäure und Pyridin. Die Mischung dieser Komponenten wurde beim Erhitzen schließlich dunkelrot. Es fand eine Gasentwicklung statt. Das Gas wurde gesammelt

[1]) Goldschmidt u. Salcher, Z. physik. Chem. 29, 111 (1899). Die Konstanten wurden durch Umsetzung in Anilin (= 1) bestimmt.

und als CO_2 bestimmt. Im Einklang hiermit zeigten die dargestellten und analysierten Doppelsalze, daß Benzylpyridiniumchlorid entstanden war. $C_{12}H_{12}NCl$–$AuCl_3$: Aus Wasser, worin schwer löslich, Nadeln vom Schmp. 107–109°. $(C_{12}H_{12}NCl)_2PtCl_4$: In Wasser schwer löslich. Daraus umkrystallisiert: Schmp. 219°, somit übereinstimmend mit Erdinger.[1])

Phenylchloressigsäure und Chinolin. Die Lösung wurde bald dunkelrot und schied dann ein Öl ab. Doppelsalze des Additionsproduktes erwiesen sich alle gegenüber kochendem Wasser als unbeständig. Aus sehr verdünnter Lösung wurde das Quecksilberdoppelsalz schwach rötlich, aber analysenrein ausgefällt. $C_{17}H_{14}O_2NCl$–$HgCl_2$: Bei 56° sinterndes und bei 140° durchgeschmolzenes Pulver. Das Perchlorat zersetzt sich bei 120°.

Phenylchloressigsäure und α-Picolin. Im Laufe des Erhitzens fand eine Gasentwicklung statt, und es schied sich ein dunkles Öl ab. Das Gas wurde als CO_2 bestimmt. Das abgeschiedene Öl erstarrte, aber krystallisierte nicht. Im Einklang mit der Kohlensäureabspaltung war das Benzylderivat entstanden. $C_{13}H_{14}NCl$–$AuCl_3$: Aus Wasser feinkrystallinisch mit dem Schmp. 133—134°. $(C_{13}H_{14}NCl)_2PtCl_4$: Aus Wasser feinkrystallinisch, fleischfarben; Schmp. 212—213°. Das Bichromat vom Schmp. 129°.

Phenylchloressigsäure und s-Collidin. Die Lösung von Phenylchloressigsäure in trockenem Collidin scheidet bald farblose Nadeln aus, welche durch Auskochen mit Benzol gereinigt wurden. Schmp.: 55—57° Erweichen, ab 120—240° wieder fest, 266—268° Zersetzung. Alle dargestellten und analysierten Salze stimmen auf salzsaures Collidin, $C_8H_{11}N$–HCl. Das Golddoppelsalz, $C_8H_{11}N$–HCl–$AuCl_3$: Aus Wasser feine Nadeln, Schmp. 112—113°. Der Versuch wurde mehrmals unter Vermeidung von Feuchtigkeit wiederholt. Das Resultat war jedesmal das gleiche.

Phenylchloressigsäure und Nicotin. Die Menge der Komponenten wurde entsprechend den zwei Stickstoffatomen des Nicotins bemessen. Beim Erhitzen entwich ein Gas, welches sich als CO_2 erwies. Das erkaltete Reaktionsprodukt war eine

---

[1]) Dies. Journ. [2] 41, 345 (1890).

zähe, braune Masse. Ein vorhandener roter Farbstoff ließ sich nur teilweise entfernen. Es hatte sich das mono-Benzylnicotiniumchlorid gebildet. $C_{10}H_{14}N_2$–HCl–C_7H_7Cl–$PtCl_4$: In Wasser unlöslich. Bei 215° dunkler, bei 236° Zersetzung. $C_{10}H_{14}N_2$–HCl–$C_7H_7Cl(AuCl_3)_2$: Bei 140° Farbveränderung, bei 178° Zersetzung. Durch kochendes Wasser wird es zersetzt. $C_{10}H_{14}N_2$–C_7H_7–$C_6H_2O(NO_2)_3$ (Pikrat): Fällt als Öl, welches später krystallisiert. Bei 99° teilweise Zersetzung. Es muß äußerst vorsichtig analysiert werden.

Benzylchlorid und Nicotin. Diese Addition wurde bei gewöhnlicher Temperatur nach den Angaben von Pinner und Wolfenstein[1]) ausgeführt. Je nach der Menge des angewandten Benzylchlorids wurde die Mono- und die Dibenzylverbindung erhalten, wie aus den Analysen der dargestellten Verbindungen hervorgeht. Doppelsalze der Dibenzylverbindung: $C_{10}H_{14}N_2(C_7H_7Cl)_2(AuCl_3)_2$: Gegenüber kochendem Wasser nicht beständig. Nach vorherigem Sintern bei 183° Zersetzung. $C_{10}H_{14}N_2(C_7H_7Cl)_2PtCl_4$: In Wasser sehr wenig löslich. Es wurde direkt aus verdünnter Lösung ausgefällt. Bei 205° sintert das Salz etwas und zersetzt sich dann bei 211°. Das Pikrat, $C_{10}H_{14}N_2(C_7H_7)_2$–$2C_6H_2O(NO_2)_3$: Es ist in Wasser sehr schwer löslich. Sintert bei 57° etwas und schmilzt dann bei 122°.

Phenylchloressigsäure und Chinaldin. Hier setzte sich das Produkt als dunkle verschmierte Masse zu Boden. Es wurde versucht, überschüssige Base durch Wasserdampf zu entfernen und dann Doppelsalze auszufällen. Die erhaltenen Platin- und Quecksilberdoppelsalze und das Pikrat erwiesen sich durch die Analyse als die entsprechenden Verbindungen des Chinaldins selbst. Ein Additionsprodukt der erwarteten quaternären Art war dementsprechend nicht vorhanden.

α-Chlorpropionsäure und Pyridin. Auch hier wieder fand im Laufe des Erhitzens Kohlensäureabspaltung statt. Es entstand eine starke, rote Färbung, welche schlecht zu entfernen war. Alle dargestellten Doppelsalze wurden durch kochendes Wasser zersetzt. Indem erst mit wenig Goldchlorid versetzt wurde, und dann im Filtrat die eigentliche Ausfällung

[1]) Ber. 25, 1433 (1892).

des Golddoppelsalzes vorgenommen wurde, konnte dieses analysenrein erhalten werden. Die Analyse stimmt für Äthylpyridiniumchloridgolddoppelsalz. C_5H_5N–C_2H_5Cl–$AuCl_3$: Schmp. mit gleichzeitiger Zersetzung 190°.

o-Nitrobenzylchlorid und Pyridin.[1]) Nach dem Erkalten krystallisierte das Additionsprodukt in farblosen Nadeln aus, welche durch Lösen in Alkohol und Ausfällung mit Petroläther in guter Ausbeute erhalten wurden. Der Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Materials zufolge enthält die Verbindung $1^1/_2\,H_2O$. Schmp. 103°. Es ist das Additionsprodukt$(C_{12}H_{11}N_2O_2Cl)_2 3H_2O$. $C_{12}H_{11}N_2O_2Cl$–$HgCl_2$: Aus Wasser in Blättchen vom Schmp. 145°. $(C_{12}H_{11}N_2O_2)_2$–Cr_2O_7: Aus Wasser feinkrystallinisch, Schmp. 172°. $C_{12}H_{11}N_2O_2$–ClO_4–H_2O: Aus Wasser feinkrystallinisch, Schmp. 154°. Das Platindoppelsalz: Aus Wasser feinkrystallinisch, Schmp. 223° und 228° Zersetzung. Pikrat: Feine Nadeln vom Schmp. 148° aus Wasser.

o-Nitrobenzylchlorid und α-Picolin. Das beim Erkalten ausgeschiedene Additionsprodukt wurde durch Ausfällung aus Alkohol mittels Äther gereinigt. $C_{13}H_{13}N_2O_2Cl$ ist schwach hygroskopisch, Schmp. 115°. $C_{13}H_{13}N_2O_2Cl$–$AuCl_3$: Aus Wasser feinkrystallinisch. Schmp. 132—133°.

o-Nitrobenzylchlorid und Chinolin. Isoliert wurden: $(C_{16}H_{13}N_2O_2)_2$–Cr_2O_7: Fällt verschmiert. Aus Wasser feinkrystallinisch. Bei 190—200° Verkohlung. $C_{16}H_{13}N_2O_2Cl$–$HgCl_2$: In Wasser sehr schwer löslich. Aus verdünnter Lösung analysenrein direkt ausgefällt, doch durch mitgerissenen roten Farbstoff etwas verunreinigt.

o-Nitrobenzylchlorid und Nicotin. Trotz einem Überschuß entstand die Monoverbindung. Im Laufe des Erhitzens bildete sich ein roter Farbstoff, welcher durch Tierkohle nur teilweise entfernt werden konnte. $C_{10}H_{14}N_2$–$C_7H_6NO_2Cl$–HCl–$PtCl_4$: In Wasser sehr schwer löslich, daraus nicht umkrystallisierbar. Schmp. 227–229°. $C_{10}H_{14}N_2$–$C_7H_6NO_2Cl$–$HCl(AuCl_3)_2$: Rein erhalten durch vorherige fraktionierte Ausfällung des Farbstoffes mittels wenigen Tropfen Goldchlorids und dann Aus-

[1]) Vgl. Lellmann u. Pekrun, Ann. Chem. 259, 51 (1890).

fällung im Filtrat. $C_{10}H_{14}N_2$–H–$C_7H_6NO_2$–Cr_2O_7: Aus Wasser feinkrystallinisch, Schmp. 110°. An der Luft wird es bald dunkel und verändert.

o-Nitrobenzylchlorid und Collidin. Es fand bei diesem Ansatz weder eine Addition noch sonstige Reaktion statt.

m-Nitrobenzylchlorid und Pyridin. Es gilt hier alles, was bei dem Ansatz von o-Nitrobenzylchlorid und Pyridin ausgeführt wurde. $(C_{12}H_{11}N_2O_2Cl)_2$–$3H_2O$: Krystallflitter vom Schmp. 97—99°. $C_{12}H_{11}N_2O_2Cl$–$HgCl_2$: Aus Wasser lange Nadeln, Schmp. 117—119°. $(C_{12}H_{11}N_2O_2)_2Cr_2O_7$: Aus Wasser feinkrystallinisch, Schmp. mit folgender Zersetzung 189°. Perchlorat: Aus Wasser Nadeln, Schmp. 142°. Pikrat: Aus Wasser Nadeln, Schmp. 142°. Platinsalz: Schwer löslich, Schmp. 213—215°.

m-Nitrobenzylchlorid und α-Picolin. Das ausgeschiedene Additionsprodukt wurde aus Alkohol mittels Äther gefällt und als feine Nadeln erhalten. $C_{13}H_{13}N_2O_2Cl$: Schmp. 118°. $C_{13}H_{13}N_2O_2Cl$–$AuCl_3$: Aus Wasser feinkrystallinisch, Schmp. 159°.

m-Nitrobenzylchlorid und Chinolin. Isoliert wurden: $(C_{16}H_{13}N_2O_2)_2$–Cr_2O_7: Fällt verschmiert. Aus Wasser feinkrystallinisch. Bei 190° Verkohlung. $C_{16}H_{13}N_2O_2Cl$–$HgCl_2$: In Wasser schwer löslich, durch mitgerissenen roten Farbstoff schwach verunreinigt.

m-Nitrobenzylchlorid und Nicotin. Reaktionsverlauf wie bei Ansatz mit o-Nitrobenzylchlorid. $C_{10}H_{14}N_2$–$C_7H_6NO_2Cl$–HCl–$PtCl_4$: In Wasser kaum löslich, Schmp. 204—205° mit Zersetzung. $C_{10}H_{14}N_2$–$C_7H_6NO_2Cl$–$HCl(AuCl_3)_2$: Durch Wasser (selbst kalt) sehr leicht zersetzt, Schmp. 185° mit Zersetzung.

p-Nitrobenzylchlorid und Pyridin. Reaktionsverlauf usw. wie bei Ansatz von o-Nitrobenzylchlorid und Pyridin. $(C_{12}H_{11}N_2O_2Cl)_2$–$3H_2O$: Gereinigt, Schmp. 64–66°. $C_{12}H_{11}N_2O_2Cl$–$HgCl_2$: Aus Wasser, schnell erkaltet, Nadeln, langsam erkaltet, Tafeln, Schmp. 137°. Perchlorat: Aus Wasser, Nadeln vom Schmp. 131°. Bichromat: Wenig beständig an der Luft und wird schnell dunkel. Pikrat: Aus Wasser umkrystallisiert, Nadeln vom Schmp. 171°. Das Platindoppelsalz: Aus Wasser krystallisiert es in Flittern, Schmp. 210—211° mit Zersetzung und Färbung zu Rot.

p-Nitrobenzylchlorid und Nicotin. Beim Erkalten erstarrte das Reaktionsprodukt hier zu einer roten, glasigen Masse. Das Chlorid selbst wurde jedoch nicht isoliert. Der Farbstoff war gut zu entfernen. $C_{10}H_{14}N_2$–$C_7H_6NO_2Cl$–$HCl(AuCl_3)_2$: In Wasser schwer löslich. Zersetzt sich bei etwa 80°. $C_{10}H_{14}N_2$–$C_7H_6NO_2Cl$–HCl–PCl_4: In Wasser schwer löslich. Schmp. 223°.

p-Nitrobenzylchlorid und α-Picolin. Das ausgeschiedene Additionsprodukt wurde durch Ausfällung aus Alkohol mittels Äther gereinigt. Die Verbindung ist stark hygroskopisch und zerfließt an der Luft. $C_{13}H_{13}N_2O_2Cl$–$AuCl_3$: Aus Wasser umkrystallisiert. Längeres Kochen zersetzt das Salz. Schmp. 159°. $(C_{13}H_{13}N_2O_2Cl)_2PtCl_4$: Aus Wasser, worin schwer löslich, in feinen Nadeln, Schmp. 217°. Quecksilberdoppelsalz: Aus Wasser; Öl, welches sogleich zu Nadeln anschießt, Schmp. 139—140°.

p-Nitrobenzylchlorid und Chinolin. Isoliert wurden: $(C_{16}H_{13}N_2O_2)_2Cr_2O_7$: Fällt verschmiert. Aus Wasser feinkrystallinisch, Schmp. 176°. $C_{16}H_{13}N_2O_2Cl$–$HgCl_2$: In Wasser sehr schwer löslich. Durch mitgerissenen roten Farbstoff verfärbtes Salz.

p-Nitrobenzylchlorid und Chinaldin. Es fand keine Reaktion zwischen diesen Komponenten statt.

p-Nitrobenzylchlorid und Collidin. Es fand keine Reaktion zwischen diesen Komponenten statt.

Benzalcollidin.

Analog der Kondensation von α-Picolin und Acetaldehyd zu α-Allylpyridin[1]) wurden hier Collidin und Benzaldehyd zu Benzalcollidin kondensiert. Genannte Komponenten wurden 3—4 Stunden zusammen gelinde zum Sieden erhitzt. Das dunkle verschmierte Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf behandelt und dann mit Salzsäure ausgekocht. Die salzsaure Lösung wurde mittels $HgCl_2$ gefällt. $(CH_3)_2(CH{=}CH{-}C_6H_5)C_5H_2N$–$HCl$–$HgCl_2$: Aus Wasser umkrystallisiert (mittelschwer löslich), wurde es grünlich gefärbt erhalten. Schmp. bei 226°.

---

[1]) Ladenburg, Ber. 39, 2488 (1906); Ann. Chem. 301, 143 (1898) und 247, 26 (1888).

Die freie Base wurde aus dem Quecksilberdoppelsalz durch NaOH unter Zusatz von etwas KCN erhalten. Ätherlösliches Öl; starker basischer Geruch; nicht unzersetzt destillierend. $(C_{15}H_{15}N-HCl)_2PtCl_4-H_2O$: Gelb, feinkrystallinisch. Schmp. 236—238°.

Während Benzaldehyd sich mit Collidin kondensierte, versagten dagegen Acetaldehyd, Nitrobenzaldehyd und Chloral. Im Laufe letztgenannten Versuches wurde zwecks Charakterisierung Collidin-Perchlorat hergestellt, welches bisher nicht beschrieben. In kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser reichlich löslich. Schmp. 233°. Zusammensetzung: $C_8H_{11}N-HClO_4$.

Versuch: Oxydation und Reduktion des Pyridinbetains.

Die Absicht ging dahin, Piperidylessigsäure bzw. unter Aufspaltung des Pyridinringes alkylierte Aminoessigsäure zu synthetisieren.

Oxydation: Mit konzentrierter HNO_3 in offenen Gefäßen erhitzt, verpufften einige Ansätze explosionsartig unter Zurücklassung einer voluminösen Kohlenstoffasche. Nach längerem, langsamen Vorerhitzen konnten die Ansätze jedoch auch mit konzentrierter HNO_3 stark erhitzt werden. Durch Eindampfen mit HCl wurde die beabsichtigte Austreibung der HNO_3 nicht bewirkt. Das erhaltene Produkt wurde aus Alkohol umkrystallisiert und war der Analyse zufolge Pyridinbetainnitrat, $C_7H_7NO_2-HNO_3$. Der Schmp. 145° bestätigt dieses.[1]) Ein anderer Ansatz wurde nach dem Vorerhitzen mit HNO_3 fünf Stunden lang im Rohr auf 180° erhitzt. Zufolge der dann isolierten Doppelsalze usw. war unter diesen Oxydationsbedingungen der aliphatische Rest vom Pyridinbetain fortoxydiert worden, unter Zurückbildung von Pyridin. Somit konnte die erwünschte oxydierende Einwirkung auf das Pyridinbetain auf diesem Wege nicht erzielt werden.

Reduktion. Vorbildlich waren hier unter anderen A. W. Hofmanns Reduktion von Pyridin zu normalem Pentan mittels HJ bei Temperaturen über 300°[2]), dann Berthelots gänzliche

[1]) Krüger, dies. Journ. [2] 43, 280 (1891).
[2]) Ber. 16, 590 (1883).

Reduktion desselben zu Kohlenwasserstoffen durch 10 stündiges Erhitzen mit HJ auf 275°[1]) und Lautemanns Reduktion von Anthrachinon mittels HJ und rotem Phosphor.[2])

Es zeigte sich, daß Pyridinbetain gegenüber der Reduktion eine große Beständigkeit besitzt. Durch Erhitzen mit Zinn und Salzsäure wurde kein Eingriff erzielt. Dasselbe gilt für alle Ansätze mit HJ und rotem Phosphor bei Temperaturen bis 200°. Ein Eingriff wurde erst erzielt, als mit HJ und rotem Phosphor im Rohr 5 Stunden lang auf 250° erhitzt wurde. Das erhaltene Jodid wurde in das Chlorid übergeführt. Alle aus dieser Lösung isolierten Salze und Doppelsalze zeigten sich als mit den entsprechenden Pyridinsalzen identisch. Wie bei der Oxydation war auch hier wieder der aliphatische Rest von Pyridinbetain abgespalten worden unter Zurückbildung von Pyridin.[3])

[1]) Lassar-Cohn, S. 1178.
[2]) Ann. Chem. 125, 9 (1863).
[3]) Analysenwerte vorliegender Arbeit siehe Dissertation.

Über α- und β-Cinensäure;

von

H. Rupe und **A. Blechschmidt.**

Bei Gelegenheit der Untersuchung der Einwirkung von Schwefelsäure auf Cineolsäure fanden Rupe und Ronus[1]) eine flüssige, mit der festen Cinensäure (welche auch aus Cineolsäure beim Erhitzen mit Wasser unter Druck entsteht) isomere Säure, welche als β-Cinensäure bezeichnet und die als stereoisomer mit der festen α-Säure betrachtet wurde. Später konnte festgestellt werden, daß auch die α-Cinensäure (I) beim Erhitzen mit Schwefelsäure in die flüssige Säure übergeht.

H. Altenburg[2]) hat dann eine genaue Untersuchung der β-Säure durchgeführt, er fand eine gute Trennungsmethode der beiden Säuren, welche darauf beruht, daß die β-Säure beim Behandeln mit Alkohol und Salzsäure in einen chlorfreien, die feste α-Säure aber unter diesen Bedingungen in einen chlorhaltigen, höher siedenden Ester übergeht, so daß eine Reindarstellung des β-Esters durch fraktionierte Destillation leicht möglich ist. Er konnte ferner zeigen, daß, wie schon von Rupe und Ronus angegeben, beide Säuren mit Bromwasserstoff ein und dasselbe Bromderivat liefern, wodurch die Ansicht, die Säuren seien stereoisomer, stark gestützt wurde.

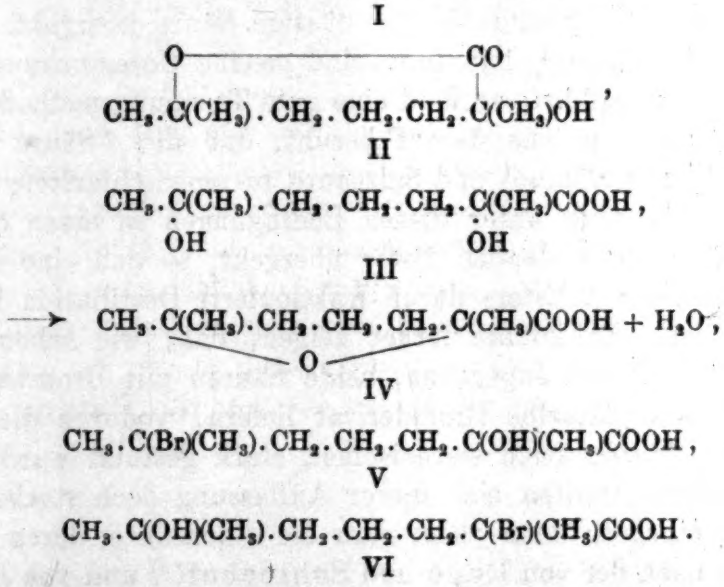
Indessen stellten sich dieser Auffassung doch starke Bedenken entgegen; denn wenn man die Cinensäure, deren Konstitution nach der von Rupe und Schlochoff[3]) und von Rupe und Liechtenhan[4]) durchgeführte Synthese als sicher bewiesen betrachtet werden darf, als einen Sechserring aus 5 Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom bestehend auffaßt, so läßt

---

[1]) Rupe u. Ronus, Ber. 34, 2195 (1901).
[2]) Rupe u. Altenburg, Ber. 41, 3952 (1908).
[3]) Rupe u. Schlochoff, 38, 1498 (1905).
[4]) Rupe u. Liechtenhan, Ber. 41, 1278 (1908).

sich zunächst eine cis-trans-Isomerie, auf der alternierenden Lage der Methyle und der Carboxylgruppe in Beziehung zur Ringebene beruhend, nicht leicht auffinden.

Es lag aber noch eine andere Möglichkeit zur Erklärung dieser Isomerie vor, welche bisher noch nicht berücksichtigt wurde, die neue Cinensäure konnte die Formel eines Oxylactons (II) besitzen. Eine solche Verbindung hätte wohl die Eigenschaften einer Säure haben können, als ε-Lacton würde es vermutlich leicht mit Alkalien und auch Alkalicarbonaten reagieren. Der Körper wäre allerdings das Lacton der Dioxysäure (III) gewesen, welche schon von Rupe und Ronus[1]) aufgefunden und untersucht und als „Cinogensäure" bezeichnet wurde, denn beim Destillieren spaltet sie zwar Wasser ab, liefert dabei aber nicht ein Lacton, sondern α-Cinensäure (IV).



I

II

III

IV

V

VI

Immerhin war zu prüfen, ob die Wasserabspaltung beim Erhitzen mit Schwefelsäure nicht auch in der Richtung der Bildung eines Lactons erfolgt sei.

Der Gang der vorliegenden Untersuchung gestaltete sich nun so, daß zunächst die Methode der Reindarstellung der flüssigen β-Cinensäure eingehend studiert wurde, dann wurde

[1]) A. a. O. S. 2193.

eine Reihe von Salzen dieser Säure möglichst genau analysiert, denn die Unterschiede in der Zusammensetzung der Salze einer Dioxysäure und einer Verbindung vom Oxydtypus der Cinensäure sind groß genug, um die Frage mit Sicherheit beantworten zu können, ob ein Oxylacton vorliegt oder nicht. Wir können jetzt mit Bestimmtheit behaupten, daß auf Grund dieser Analysen die Oxylactonformel ausgeschlossen ist. Schließlich mußte noch einmal das Verhalten der beiden Säuren gegenüber Bromwasserstoff untersucht werden. Tatsächlich geben beide das gleiche Bromderivat, wie schon von Altenburg festgestellt worden ist, nur konnte jetzt gefunden werden, daß die Einwirkung von Bromwasserstoff auf die flüssige Säure etwas leichter und glatter verläuft, als auf die α-Säure. Beide Bromide liefern mit Wasser bei Gegenwart von Magnesiumcarbonat die Dioxysäure (Cinogensäure) und, da aus dieser Verbindung, wie schon gezeigt, beim Destillieren die α-Säure entsteht, so haben wir hier einen Übergang von der β-Säure in das andere Isomere.

Die Konstitution der gebromten Säure, für welche zwei Formeln möglich sind (V oder VI), konnte leider nicht mehr bestimmt werden, ebenso müssen die Versuche noch aufgeschoben werden, aus diesem Körper durch Halogenwasserstoffabspaltung zu einer ungesättigten Säure zu gelangen, da infolge des Krieges das Ausgangsmaterial nicht mehr beschafft werden konnte. Doch können diese noch fehlenden Versuche das Ergebnis der vorliegenden Arbeit nicht mehr verändern, das darin besteht, daß beide Cinensäuren in der Tat isomere Verbindungen von augenscheinlich gleicher Strukturformel zu sein scheinen.

Darstellung der β-Cinensäure.

Schon Altenburg fand, daß die β-Cinensäure nicht nur aus der Cineolsäure, sondern auch aus der festen α-Cinensäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure dargestellt werden kann. Dieses Verfahren wurde jetzt von uns ausgearbeitet. 30 g fein gepulverte α-Cinensäure wurden während 5 Stunden mit 750 ccm reiner, 30 prozent. Schwefelsäure gekocht, schon nach einer Stunde scheiden sich aus der anfangs klaren Lösung Öltropfen

[1]) Ber. 41, 3956 (1908).

der neuen Säure aus. Nach dem Erkalten wurde unter Zusatz von Kochsalz mit Äther extrahiert und mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Die Säure destillierte unter 13 mm Druck bei 127—128°. Ausbeute: 26 g.

Zur Reinigung wurde das von Altenburg gefundene Verfahren[1]) benutzt, d. h. 30 g der Säure wurden in 100 ccm absolutem Methylalkohol gelöst, mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, 6 Stunden stehen gelassen, dann goß man auf Eis, ätherte aus, wusch durch Schütteln mit Sodalösung usw. Zur Trennung von chlorhaltigen, aus der α-Säure entstandenen Produkten benutzten wir die fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck, wobei ein Claisen-Kolben zur Verwendung gelangte, dessen eines, verlängertes Rohr mit kleinen „Raschig"-Ringen aus Glas gefüllt war. Schon nach der ersten Destillation konnte ein halogenfreies Produkt erhalten werden. Ausbeute: 24 g. Der Ester zeigte unter 14 mm Druck den Siedep. 89°. Zur Verseifung kochte man nach Altenburg mit verdünnter Natronlauge. Um die rohe Säure ganz rein zu erhalten, wurde sie nun noch — was früher nicht geschah — mit Permanganat unter Eiskühlung in Sodalösung so lange versetzt, bis die Flüssigkeit die rote Farbe mehrere Minuten behielt. Die nun ganz reine Säure destillierte unter 14 mm Druck konstant bei 130°. (Altenburg gibt den Siedepunkt 127—128° an unter 12 mm.)

I. 0,1882 g gaben 0,4334 g CO_2 und 0,1541 g H_2O.
II. 0,1325 g gaben 0,3050 g CO_2 und 0,1101 g H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{16}O_3$:	Gefunden: I.	II.
C	62,74	62,81	62,78 %
H	9,37	9,16	9,20 „ .

Silbersalz. 2 g der Säure, in ½ Liter Wasser suspendiert, wurden mit 10 prozent., aus chemisch reinem Natriumhydroxyd bereiteter Natronlauge genau neutralisiert, die Lösung goß man in Silbernitratlösung. Im Vakuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,2256 g gaben 0,0871 g Ag.

Berechnet für $C_9H_{15}O_3Ag$:	Gefunden:
Ag 38,66	38,60 % .

(Das Ag-Salz einer Dioxysäure würde 36,34 % Ag enthalten.)

[1]) A. a. O. S. 3953.

Magnesiumsalz. 5 g Säure kochte man mit 10 g Magnesiumcarbonat und $^1/_2$ Liter Wasser, filtrierte, kochte den Filterrückstand dreimal mit Wasser aus, dampfte die vereinigten Filtrate bis zur Salzhaut ein und ließ durch längeres Stehen auskrystallisieren. Das lufttrockene Salz enthält $^1/_2$ Mol. Krystallwasser, das bei 110° entweicht.

0,0916 g gaben 0,1934 g CO_2 und 0,0675 g H_2O.
0,5688 g gaben 0,0617 g MgO.
0,3852 g verloren bei 110° 0,0086 g H_2O.

Berechnet für $(C_9H_{15}O_3)_2Mg + {}^1/_2H_2O$:		Gefunden:
C	57,51	57,58 %
H	8,32	8,24 „
Mg	6,47	6,54 „
H_2O	2,39	2,23 „ .

Das Magnesiumsalz der α-Cinensäure enthält 2 Mol. Krystallwasser.

Calciumsalz. Das für die β-Cinensäure so charakteristische Calciumsalz, das seinerzeit zur Trennung von der α-Säure benutzt worden war, wurde schon von Altenburg analysiert; er gibt an, das Salz enthalte lufttrocken 2 Mol. Krystallwasser, doch könne dieses ohne Zersetzung nicht durch Erhitzen entfernt werden. Wir fanden jetzt, das dies doch geschehen kann, wenn man vorsichtig und ganz allmählich auf 130° bis zur Gewichtskonstanz erwärmt.

0,2401 g verloren bei 130° 0,0206 g H_2O.

Berechnet für $(C_9H_{15}O_3)_2Ca + 2H_2O$:		Gefunden:
H_2O	8,61	8,58 % .

Einwirkung von Bromwasserstoff auf α- und β-Cinensäure.

2 g fein gepulverte α-Cinensäure wurden in einer Stöpselflasche mit 3 ccm bei 0° gesättigtem Eisessigbromwasserstoff bis zur Lösung geschüttelt, dann ließ man 3 Tage lang im Eisschrank stehen, der größte Teil des Bromderivats schied sich krystallinisch aus. Dann goß man auf Eis, saugte das Bromid ab, wusch mit Eiswasser und krystallisierte nach dem Trocknen aus niedrig siedendem Benzin um. Feine Nadeln; wir fanden dieses Mal den Schmp. 99—100°, in einer früheren Abhandlung war als Schmp. 97—98° angegeben worden. Die Krystalle

sind nicht lange haltbar, sondern färben sich bald braun und verschmieren.

5 g β-Cinensäure wurden mit 15 ccm bei 0° gesättigter wäßriger Bromwasserstoffsäure während 2 Stunden bei 55° in einem zugeschmolzenen Glasrohre erwärmt und dann bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach 2 Tagen begann der dickflüssige Röhreninhalt krystallinisch zu werden, nach 4 Tagen war fast alles fest geworden. Das auf Ton abgepreßte Rohprodukt betrug 7 g.

Es wurde zur Reinigung in Äther gelöst, filtriert und mit Benzin versetzt, nach einigem Stehen krystallisierten Nadeln vom Schmp. 99° aus. Das Gemisch der beiden Bromide ergab keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Wie schon von Altenburg festgestellt, geben beide gebromte Säuren beim Kochen mit Wasser und Magnesiumcarbonat dieselbe Dioxysäure (Cinogensäure). Eine Wiederholung dieser Versuche bestätigte die Ergebnisse Altenburgs vollkommen.

Oxydation mit Ozon und Permanganat.

Bei einem Versuche, 10 g der β-Cinensäure in einer Lösung von Tetrachlorkohlenstoff mit Ozon zu oxydieren, konnten 8 g reine, unveränderte Säure zurückgewonnen werden. Behandelt man eine Lösung der Säure in Soda mit Permanganatlösung, so wird das Oxydationsmittel äußerst langsam verbraucht. Als nach tagelanger Einwirkung die rote Farbe nicht mehr verschwand, wurde wie üblich aufgearbeitet; es konnten 3 g reine β-Cinensäure zurückgewonnen werden, ohne daß es gelang, daneben irgend ein Oxydationsprodukt zu fassen.